

POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
INSTYTUT TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
ZAKŁAD INŻYNIERII I APARATURY CHEMICZNEJ

ROZPRAWA DOKTORSKA

WYTWARZANIE EMULSJI W/O I O/W
PRZY UŻYCIU MEMBRAN
DYNAMICZNYCH



mgr inż. Adrianna Magdalena Frankiewicz

Promotor: dr hab. inż. Jacek Rózański, prof. PP

Poznań 2023

PODZIĘKOWANIA

Składam najserdeczniejsze wyrazy wdzięczności Panu Promotorowi, dr hab. inż. Jackowi Różańskiemu, prof. PP., za opiekę naukową, życzliwość i poświęcony mi czas, które przyczyniły się do powstania mojej pracy dyplomowej.

Dziękuję także Pani prof. dr hab. inż. Krystynie Prochaska za umożliwienie przeprowadzenia badań zwilżalności proszków, Pani dr inż. Beacie Konopczyńskiej za pomoc w ich wykonaniu oraz Pani dr inż. Monice Rojewskiej za cenne wskazówki.

Paniom dr hab. inż. Sylwii Różańskiej, dr inż. Patrycji Wagner oraz mgr inż. Ewelinie Warmbier za wszelką pomoc i miłą atmosferę w pracy.

Pragnę również podziękować swoim Rodzicom, Teściom i Babci za pomoc i wsparcie. W szczególności dziękuję za opiekę nad moją córką Wandzią.

Dziękuję mojemu mężowi Sebastianowi za wsparcie merytoryczne i techniczne a także wyrozumiałość i cierpliwość.

Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.

SPIS TREŚCI

Streszczenie	6
Abstract	8
Spis oznaczeń i skrótów	10
1 Wprowadzenie	17
2 Emulsje	19
2.1 Klasyfikacja emulsji	19
2.2 Procesy starzenia emulsji.....	21
2.3 Emulgatory	23
2.4 Identyfikacja fazy zewnętrznej emulsji	27
2.5 Czynniki wpływające na wielkość kropeł emulsji	28
2.6 Lepkość emulsji.....	30
2.7 Charakterystyka rozkładu średnic kropeł emulsji	33
3 Przepływ przez materiały porowate.....	36
3.1 Wielkości charakteryzujące właściwości materiałów porowatych.....	36
3.2 Przepływ płynu przez złożę porowate	38
3.3 Przepływ emulsji przez materiały porowate.....	41
4 Metody wytwarzania emulsji.....	51
4.1 Bezpośrednia emulgacja membranowa DME	53
4.2 Membranowa emulgacja premiksu PME	57
4.3 Emulgacja premiksu przy użyciu membrany dynamicznej DMTS.....	67
4.4 Mieszalniki statyczne z wypełnieniem usypowym PBM	72
5 Podsumowanie części literaturowej i hipotezy badawcze	76
6 Cel pracy	77
7 Materiały i metody	78
7.1 Stanowisko badawcze i aparatura.....	78

7.2	Stosowane związki chemiczne	81
7.3	Metodyka badań emulsji.....	83
7.4	Przygotowanie i charakterystyka złożeń	86
7.5	Membrana dynamiczna.....	88
7.6	Statystyka.....	92
8	Wytwarzanie emulsji O/W.....	93
8.1	Emulsja wstępna	93
8.2	Siatka holenderska	94
8.3	Ciśnienie przetłaczania i średnica złożeń	94
8.4	Porównanie wyników eksperymentalnych z literaturowymi.....	97
8.5	Złożeń o zróżnicowanej ziarnistości.....	97
9	Wstęp do wytwarzania emulsji W/O	100
9.1	Czas mieszania premiksu.....	100
9.2	Zwilżalność złożeń mikrokulek.....	102
9.3	Mikrokulki hydrofilowe a hydrofobowe	103
10	Wytwarzanie emulsji W/O – membrany szklane	108
10.1	Ciśnienie przetłaczania	109
10.2	Parametry membrany	110
10.3	Czas mieszania premiksu	116
10.4	Skład emulsji.....	118
10.5	Równanie korelacyjne.....	128
11	Wytwarzanie emulsji W/O – membrany z tworzyw sztucznych	133
11.1	Wielkość kropeł emulsji i prędkość przepływu	134
11.2	Sedymentacja emulsji	136
11.3	Wielostopniowa emulgacja membranowa	139
12	Charakterystyka mocy przetłaczania.....	143
13	Efektywność energetyczna membran	147

14	Podsumowanie	151
15	Wnioski	154
	Bibliografia.....	156
	Aktywność naukowa	164

STRESZCZENIE

Emulgacja membranowa premiksu jest metodą wywarzania emulsji, w której obniżenie wielkości kropeł jest uzyskiwane poprzez przetłoczenie emulsji wstępnej przez sieć kanalików o bardzo małej średnicy. W przypadku tak zwanych membran dynamicznych (DMTS), którym poświęcona jest prezentowana rozprawa doktorska, sieć kanalików powstaje w wyniku usypania kilkumilimetrowej warstwy złoża cząstek kulistych o średnicy od około 40 μm do około 150 μm . Użycie membran dynamicznych do homogenizacji emulsji zostało zaproponowane przez Zwana, Schroëna i Booma w 2008 roku. Zrealizowane w ramach rozprawy doktorskiej badania były ukierunkowane na udoskonalenie procesu emulgacji DMTS oraz opracowanie membran dynamicznych, które znajdą zastosowanie do homogenizacji emulsji W/O.

Wyniki przeprowadzonych badań nad emulgacją metodą DMTS zostały przedstawione w formie monografii. W pierwszej jej części przedstawione zostały przeprowadzone studia literaturowe. Omówione zostały czynniki wpływające na proces emulgacji, stabilność emulsji oraz ich lepkość. Przeprowadzono również analizę obecnego stanu wiedzy na temat przepływu emulsji przez mieszalniki statyczne, złoża porowate oraz membrany, w szczególności przez membrany dynamiczne. Ustalono, że dotychczasowe badania nad metodą DMTS koncentrowały się na wytwarzaniu emulsji typu O/W przy użyciu hydrofilowych membran zbudowanych z mikrokulek szklanych. Nie znaleziono w literaturze informacji na temat membran dynamicznych o zróżnicowanej zwilżalności powierzchni oraz zastosowania do ich budowy cząstek o kształcie innym niż kuliste. Jak do tej pory nie podjęto próby wykorzystania membran dynamicznych do wytwarzania emulsji W/O.

W celu realizacji założonego celu pracy zaprojektowano i zbudowano urządzenie do wytwarzania emulsji metodą DMTS. W urządzeniu tym emulsja wstępna jest wytwarzana za pomocą mieszadła mechanicznego bezpośrednio w zbiorniku ciśnieniowym, w którego dnie znajduje się membrana dynamiczna. Takie rozwiązanie konstrukcyjne urządzenia do emulgacji metodą DMTS pozwala wyeliminować etap przetłaczania podatnego na rozdział grawitacyjny premiksu z mieszalnika mechanicznego do zbiornika ciśnieniowego. W oparciu o przeprowadzone testy eksperymentalne zbudowanego urządzenia wykazano, że może ono z powodzeniem być stosowane w emulgacji metodą DMTS.

Do homogenizacji emulsji W/O zaprojektowano i zbudowano membrany dynamiczne o zróżnicowanej zwilżalności powierzchni. Do tego celu wykorzystano hydrofilowe kulki szklane, cząstki polipropylenu, polietylenu i poli(chloroku winylu) oraz kulki szklane

o hydrofobowej powierzchni. Wykazano, że wytwarzanie emulsji W/O jest możliwe zarówno przy użyciu membran hydrofilowych jak i hydrofobowych, jednakże emulsje wytworzone przy użyciu tych pierwszych okazały się być podatne na koalescencję.

Podczas badań nad homogenizacją emulsji W/O ustalono, że głównym czynnikiem wpływającym na średnice kropeł emulsji jest prędkość jej przepływu przez membranę DMTS. Wzrost prędkości przepływu prowadzi do otrzymywania emulsji o mniejszej średnicy kropeł. Przy wykonaniu odpowiedniej ilości przetłoczeń przez membranę, niezależnie od średnic kropeł premiksu (w zakresie od 8 μm do 25,5 μm), uzyskiwane są emulsje końcowe o zbliżonych średnicach kropeł. Zmiana składu emulsji ma wpływ zarówno na wydajność procesu jak i rozmiar kropeł emulsji. Wykazano również, że do homogenizacji emulsji W/O można wykorzystać polimerowe membrany dynamiczne zbudowane z nieregularnych cząstek polietylenu, poli(chlorku winylu) oraz polipropylenu. Średnice kropeł emulsji W/O były porównywalne z uzyskanymi przy użyciu hydrofobowej membrany szklanej. Efektywność energetyczna opracowanych membran dynamicznych była porównywalna z efektywnością energetyczną innych metod membranowych, była wyższa w porównaniu do efektywności energetycznej młyna koloidalnego, jednak w zakresie wyższych gęstości energii niższa niż dla mikrofluidyzatora.

Uzyskane wyniki badań eksperymentalnych zostały przedstawione w postaci równania korelacyjnego pozwalającego przewidywać bezwymiarową średnicę kropeł d_{32}/d_v w oparciu o obliczoną liczbę Webera, Newtona, stosunek lepkości fazy rozproszonej do lepkości fazy ciągłej oraz stosunek wysokości złoża do średnicy dyszy. Zaproponowano również bezwymiarowe równanie korelacyjne pozwalające obliczyć spadki ciśnienia podczas przetłaczania emulsji przez membrany dynamiczne.

ABSTRACT

Premix membrane emulsification is a method of obtaining an emulsion in which droplet size reduction is achieved by pushing a coarse emulsion through a network of pores of very small diameter. With respect to the so-called dynamic membranes of tunable pore size (DMTS), which are the topic of the presented doctoral thesis, the network of pores is formed by using a packed bed, several millimeters in thickness, made of spherical particles with diameters ranging from about 40 μm to about 150 μm . The application of dynamic membranes in emulsion homogenization was proposed by Zwan, Schroën and Boom in 2008. Studies carried out for the doctoral thesis were aimed at improving the DMTS emulsification process and developing dynamic membranes that will have applications in the homogenization of W/O emulsions.

The results of the DMTS emulsification studies carried out are laid out in the form of a monograph. The first part of the thesis outlines the studies reported on in the literature. Attention is given to the factors affecting the emulsification process, emulsion stability and viscosity. An overview of the current state of knowledge on emulsion flow through static mixers, packed beds and membranes, particularly dynamic membranes, is also presented. It was determined that previous research on the DMTS method had focused on the production of O/W emulsions using hydrophilic membranes made of glass beads. No reports were found in the literature on dynamic membranes with varying surface wettability and the use of non-spherical particles in their design. No prior attempts had been made to use dynamic membranes for obtaining W/O emulsions.

To achieve the goal of the thesis, a device for producing emulsions with the DMTS method was designed and built. In the device, a coarse emulsion is obtained by using a mechanical stirrer directly in a pressure vessel with a dynamic membrane placed at the bottom. This design of the DMTS emulsification device eliminates the step of pumping the premix, which is prone to gravity separation, from the mechanical mixer to the pressure vessel. Experimental tests of the device showed that it might be successfully used in emulsification by the DMTS method.

For the homogenization of W/O emulsions, dynamic membranes with varying surface wettability were designed and fabricated. To this end, hydrophilic glass beads; polypropylene, polyethylene and poly(vinyl chloride) particles; and glass beads with a hydrophobic surface were used. The experiment showed that W/O emulsions could be obtained by using either

hydrophilic or hydrophobic membranes, but emulsions produced with the former were found to be prone to coalescence.

Studies on the homogenization of W/O emulsions revealed that the main factor affecting emulsion droplet diameters was the velocity of emulsion flow through the DMTS membrane. An increase in flow velocity results in emulsions with smaller droplet diameters. A sufficient number of passes through the membrane, regardless of the droplet diameters of the premix (in the range of 8 μm to 25.5 μm), yields final emulsions with similar droplet diameters. Changing the composition of the emulsion affects both the efficiency of the process and the size of emulsion droplets. It was also found that dynamic polymer membranes made of irregular polyethylene, poly(vinyl chloride) and polypropylene particles could be used for the homogenization of W/O emulsions. The droplet diameters of the W/O emulsions were comparable to those obtained with a hydrophobic glass membrane. The energy efficiency of the designed dynamic membranes was similar to the energy efficiency of other membrane-based methods. It was higher compared to the energy efficiency of the colloid mill, but lower than in the microfluidizer in the range of higher energy densities.

The results of the experimental studies were presented in the form of a correlation equation which makes it possible to predict the dimensionless droplet diameter, d_{32}/d_v , based on the calculated Weber and Newton numbers, the viscosity ratio of the dispersed phase to continuous phase, and the ratio of the packed bed height to the nozzle diameter. A dimensionless correlation equation was also proposed to calculate pressure drops during emulsion passing through dynamic membranes.

SPIS OZNACZEŃ I SKRÓTÓW

Alfabet łaciński

Symbol	Znaczenie	Jednostka
A	pole przekroju	m^2
a	powierzchnia właściwa	m^2/m^3
a_d	dynamiczna powierzchnia właściwa	—
a_j	powierzchnia jednostkowa	m^2/m^3
A_{PBM}	stała w równaniu (76)	—
a_s	statyczna powierzchnia właściwa	—
b	stosunek początkowej średnicy kropeł do średnicy porów	—
b_1	stała w równaniu (71)	—
b_2	stała w równaniu (71)	—
b_3	stała w równaniu (71)	—
b_4	stała w równaniu (71)	—
B_{PBM}	stała w równaniu (76)	—
C	kolistość	—
C_1	stała w równaniu Erguna (39)	—
c	stała w równaniu Einsteina (4)	—
c_0	stała w równaniu (10)	—
c_1	stała w równaniu (10)	—
c_j	stężenie molowe	mol/m^3
C_{KS}	stała w równaniu (15)	—
c_p	stężenie procentowe	%
C_{PBM}	stała w równaniu (76)	—
c_s	stężenie emulgatora w emulsji	kg/m^3
c'_s	stężenie emulgatora w fazie ciągłej	kg/m^3
c'_0	stała w równaniu (14)	—
c'_1	stała w równaniu (14)	—
Ca	liczba kapilarna	—
d	średnica kropeł	m
D	średnica kanału	m
d_1	początkowa średnica kropeł	m

Symbol	Znaczenie	Jednostka
d_{10}	średnia średnica arytmetyczna	m
d_2	końcowa średnica kropeł	m
d_{20}	średnia średnica powierzchniowa	m
d_{30}	średnia średnica objętościowa	m
d_{32}	średnica Sautera	m
d_{43}	średnica de Brouckere'a	m
d_k	średnica kapilary	m
d_m	średnica porów	m
$d_{m0,5}$	mediana średnicy porów	m
d_{max}	maksymalna średnica stabilnych kropeł	m
d_p	efektywna średnica cząstek	m
d_{pq}	średnia średnica	m
d_r	średnica równoważna	m
d_v	średnica hydrauliczna	m
$d_{V0,x}$	kwantyl objętościowy rzędu 0,x średnicy kropeł	m
d_z	średnica zastępcza	m
d_{zr}	średnia średnica ziaren dla klasy ziarnowej	m
E_{PBM}	stała w równaniu (76)	–
E_V	gęstość energii	J/m ³
F_B	siła wyporu	N
F_D	siła oporu	N
F_I	siła bezwładności	N
F_L	dynamiczna siła nośna	N
F_{SP}	siła wynikająca z różnicy ciśnień statycznych	N
F_γ	siła wynikająca z napięcia międzyfazowego	N
G	masowe natężenie przepływu	kg/s
H	wysokość złoża	m
H_e	wysokość ekwiwalentna złoża porowatego	m
h_w	wysokość cieczy odpowiadająca objętości cieczy wypływającej z kapilary w danym przedziale czasu	m
J	strumień, $J = v_0 \cdot \varepsilon$	m ³ /(m ² s)

Symbol	Znaczenie	Jednostka
k	przepuszczalność złoza	m^2
K	współczynnik konsystencji	$Pa \cdot s^n$
k_B	stała Boltzmanna	J/K
K_{Cr}	parametr reologiczny w modelu Crossa (18)	1/s
K_N	stała chłonności	$g/s^{0,5}$
K'	parametr reologiczny w równaniu (41)	$Pa \cdot s^{n'-1}$
L	długość	m
L_w	wysokość cieczy pozostającej w kapilarze	m
N	ilość przetłoczeń	–
n	charakterystyczny wskaźnik płynięcia	–
n'	parametr reologiczny w równaniu (41)	–
n_C	parametr reologiczny w modelu Carreau (19)	–
n_{Cr}	parametr reologiczny w modelu Crossa (18)	–
Ne_v	zmodyfikowana liczba Newtona	–
O	obwód	m
P	ciśnienie	Pa
p	prawdopodobieństwo testowe	–
P_c	ciśnienie fazy ciągłej	Pa
P_d	ciśnienie fazy rozpraszanej	Pa
P_{kr}	ciśnienie krytyczne	Pa
P_o	moc	W
Pe	liczba Pecleta	–
q	stała w równaniu (27)	–
Q	stała równania korelacyjnego (85)	–
r	promień	m
R	uniwersalna stała gazowa	J/(mol · K)
R^2	współczynnik determinacji	–
r_1	promień kropli przed przewężeniem	m
r_2	promień kropli za przewężeniem	m
r_{c1}	promień przewężenia kropli	m
r_{c2}	promień przewężenia kropli	m
r_{min}	minimalny promień kropel	m

Symbol	Znaczenie	Jednostka
Re	liczba Reynoldsa	–
Re _η	liczba Reynoldsa wykorzystywana do określania lepkości emulsji	–
Re _v	zmodyfikowana liczba Reynoldsa	–
S	powierzchnia rzutu	m ²
S _d	saturacja fazy rozproszonej	–
s _e	odchylenie standardowe reszt	–
t	czas	s
T	temperatura	K
U	stała równania korelacyjnego (85)	–
v	prędkość międzyziarnowa	m/s
\dot{V}	objętościowe natężenie przepływu	m ³ /s
v ₀	prędkości pozorna (liczona na pełen przekrój kanału)	m/s
V _c	objętość fazy ciągłej	m ³
V _e	współczynnik zmienności resztowej	%
V _d	objętość fazy rozproszonej	m ³
v _p	prędkość przepływu płynu	m/s
v _{rz}	prędkość międzyziarnowa uwzględniająca krętość porów	m/s
W	masa	kg
We _v	zmodyfikowana liczba Webera	–
X	stała równania korelacyjnego (85)	–
\hat{x}_f	pozycja frontu emulsji	–
Y	stała równania korelacyjnego (85)	–
Z	stała równania korelacyjnego (85)	–
z _{zr}	klasa ziarnowa	m

Alfabet grecki

Symbol	Znaczenie	Jednostka
α	stała w równaniu (63)	–
α_{KS}	parametr w równaniach (69) i (70)	–
α_{SR}	parametr redystrybucji przepływu	–
β	współczynnik Forchheimera	1/m
β_{AM}	parametr w równaniu (41)	–

Symbol	Znaczenie	Jednostka
β_{KS}	parametr w równaniach (69) i (70)	—
β_{SR}	parametr lokalnego ograniczenia przepływu	—
β_{π}	stała w równaniu (57)	—
γ	siła opóźnienia kapilarnego	N/m ³
Γ	współczynnik dyspersji cieczy	—
$\dot{\gamma}$	szybkość ścinania	1/s
γ_{KS}	parametr w równaniach (69) i (70)	—
γ_{OW}	napięcie na granicy faz olej - woda	J/m ²
Γ_{sat}	nadmiar powierzchniowy emulgatora przy nasyceniu	kg/m ²
ΔP	spadek ciśnienia	Pa
ΔP_{cc}	ciśnienie Laplace'a w przewężeniu	Pa
ΔP_{d1}	ciśnienie Laplace'a przed przewężeniem	Pa
ΔP_{d2}	ciśnienie Laplace'a za przewężeniem	Pa
ΔP_{tm}	ciśnienie transmembranowe	Pa
ε	porowatość	—
ε_0	początkowe rozszerzenie kropli	—
ζ	krętość porów	—
ζ_{KS}	parametr w równaniu (70)	—
η	lepkość emulsji	Pa · s
$[\eta]$	lepkość istotna	m ³ /kg
η_0	lepkość zerowa ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$)	Pa · s
η_{0r}	względna lepkość emulsji przy $\dot{\gamma} \rightarrow 0$	—
η_{∞}	lepkość dla $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$	Pa · s
$\eta_{\infty r}$	względna lepkość emulsji przy $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$,	—
η_c	lepkość fazy ciągłej	Pa · s
η_d	lepkość fazy rozproszonej	Pa · s
η_p	efektywność wychwytywania kropeł w porach o średnicy przewężenia D_p	—
η_r	lepkość względna emulsji $\eta_r = \eta/\eta_c$	—
θ	kąt zwilżania	—
κ	stała Kozeny	m ²
Λ	parametr reologiczny w modelu Carreau (19)	1/s

Symbol	Znaczenie	Jednostka
λ	względna średnica kropli	–
λ_p	współczynnik filtra	1/m
λ_{SR}	średni współczynnik filtra	1/m
ξ_{KS}	parametr w równaniu (70)	–
Π	ciśnienie osmotyczne	Pa
ρ	gęstość	kg/m ³
ρ_b	gęstość nasypowa	kg/m ³
ρ_c	gęstość fazy ciągłej	kg/m ³
ρ_d	gęstość fazy rozproszonej	kg/m ³
ρ_N	gęstość liczbowa	1/m ³
ρ_s	gęstość rzeczywista	kg/m ³
σ	lokalna retencja oleju	–
σ_p	lokalna retencja oleju w porach o średnicy przewężenia d_p	1/m
τ	naprężenie ścinające	Pa
τ_V	porowa objętość wstrzykniętej emulsji	–
ϕ	udział objętościowy fazy wewnętrznej	–

Spis indeksów

Indeks	Znaczenie
+	dodatkowy
0	wartość początkowa
<i>c</i>	faza ciągła
<i>d</i>	faza rozpraszana
<i>e</i>	emulsja
<i>i</i>	wartość na wlocie
<i>k</i>	kapilara
<i>kr</i>	wartość krytyczna
<i>max</i>	wartość maksymalna
<i>min</i>	wartość minimalna
<i>p</i>	pory
<i>r</i>	wartość względna
<i>w</i>	wartość przy ścianie

Indeks Znaczenie

x pozycja x

Spis skrótów**Skrót Znaczenie**

CTAB	bromek heksadecylotrimetyloamoniowy
D	warstwa fazy rozproszonej
DME	bezpośrednia emulgacja membranowe
DMTS	emulgacja premiksu z wykorzystaniem membrany dynamicznej
EDGE	system krawędziowej generacji kropeł
GB	mikrokulki szklane
GBB	hydrofobowe mikrokulki szklane
HLB	równowaga hydrofilowo-lipofilowa
K	warstwa klarowna
M	warstwa mętna
MC	emulgacja mikrokanałowa
ME	emulgacja membranowa
MPG	mikroporowata membrana szklana
O	faza olejowa
O/W	olej w wodzie
PBM	mieszalnik statyczny z wypełnieniem usypowym
PDI	indeks polidispersyjności
PE	polietylen
PME	emulgacja membranowa premiksu
PP	polipropylen
PTFE	poli(tetrafluoroetylen)
PVC	poli(chlorek winylu)
RSF	względny współczynnik rozpiętości
SMX	mieszalnik statyczny SMX
SPG	szklana membrana porowata Shirasu
VMD	mediana objętościowa średnicy kropeł
W	faza wodna
W/O	woda w oleju
WHLB	wymagana wartość HLB

1 WPROWADZENIE

Jedną ze stosunkowo nowych metod niskoenergetycznej homogenizacji emulsji jest emulgacja membranowa (ang. *membrane emulsification*). Pierwszą zaproponowaną techniką jest metoda bezpośredniej emulgacji membranowej (ang. *direct membrane emulsification* DME), która umożliwia łatwą kontrolę wielkości powstających kropeł oraz uzyskanie monodispersyjnych emulsji, lecz charakteryzuje się niską wydajnością procesu. Zwiększenie produktywności uzyskuje się poprzez zastosowanie emulgacji membranowej premiksu (ang. *premix membrane emulsification* PME). W metodzie tej przez membranę przetłacza się zamiast fazy ciągłej emulsję wstępną (tzw. premiks) o stosunkowo dużym rozmiarze kropeł. Otrzymywane emulsje charakteryzują się większą polidispersyjnością w porównaniu do emulsji uzyskanych metodą DME. Z tego powodu stosowane jest kilkukrotne przetłaczanie emulsji przez membranę, które prowadzi do wzrostu jednorodności emulsji oraz do zmniejszenia średnicy kropeł.

Metoda emulgacji membranowej znalazła szerokie zastosowanie, np. do wytwarzania emulsji spożywczych, emulsji wielokrotnych, produktów do smarowania, systemów dostarczania leków, mikrokapsułek, mikronośników oraz złożonych układów koloidalnych. Dzięki połączeniu metod membranowych z innymi procesami wtórnymi, takimi jak polimeryzacja, żelowanie, odparowanie, liofilizacja, krystalizacja itd. możliwe jest wytwarzanie materiałów o różnej strukturze.

Membrany podatne są na blokowanie porów (ang. *fouling*), szczególnie podczas zastosowania biopolimerów w roli emulgatora. Jako remedium, Zwan, Schroën i Boom [1] zaproponowali zastąpienie klasycznej membrany przez tzw. membranę dynamiczną, czyli złożę cząstek kulistych usypanych na sicie. Poprzez zmianę średnicy cząstek można otrzymać membrany dynamiczne o regulowanej wielkości porów (ang. *dynamic membranes of tunable pore size* DMTS system). Jak dotąd system DMTS był zastosowany jako metoda homogenizacji emulsji O/W [1–3], enkapsulacji oleju cytrynowego [4] oraz polifenoli [5], wytwarzania mikrokapsułek polilaktydowych [6], emulsji O/W stabilizowanych przez białka roślin strączkowych [7] oraz białka insektów [8], podwójnych emulsji spożywczych [9], a także emulsji W/O/W stabilizowanych przez białka insektów [10] (membrana wykorzystywana jest tylko w 2 etapie procesu). Nie znaleziono w literaturze informacji na temat hydrofobowych membran dynamicznych oraz zastosowania do ich budowy cząstek o kształcie innym niż

kuliste. Jak do tej pory nie podjęto próby wykorzystania membran dynamicznych do wytwarzania emulsji W/O.

Z przeprowadzonej analizy literatury wynika również, że usprawnieniu wymaga sam proces emulgacji z wykorzystaniem membran dynamicznych. W szczególności problemy technologiczne może sprawiać przetłaczanie premiksu przygotowanego w mieszalniku do ciśnieniowego zbiornika, w którym prowadzony jest proces wytlaczania emulsji. Podczas przetłaczania dochodzi do śmietankowania emulsji, co może skutkować podawaniem na membranę niejednorodnego premiksu.

Z wyżej wymienionych powodów celem badań przedstawionych w tej pracy było opracowanie nowego urządzenia do prowadzenia procesu homogenizacji z wykorzystaniem membran dynamicznych oraz opracowanie membran dynamicznych, które mogą znaleźć zastosowanie do wytwarzania emulsji W/O. Założono, że urządzenie do wytwarzania emulsji powinno być zaprojektowane w ten sposób, aby wyeliminować etap przetłaczania emulsji z mieszalnika do zbiornika ciśnieniowego z zamontowaną membraną dynamiczną. Zbudowane w oparciu o wykonany projekt stanowisko eksperymentalne powinno być przetestowane przy użyciu klasycznych emulsji O/W, dzięki czemu będzie możliwość określenia jego skuteczności. Założono również, że właściwe przeprowadzenie procesu homogenizacji emulsji W/O będzie zależeć od zwilżalności powierzchni, z których będą wykonane membrany dynamiczne. Z tych powodów konieczne było wykonanie membran dynamicznych ze zróżnicowanych materiałów lub przeprowadzenie modyfikacji właściwości powierzchniowych użytych do ich budowy cząstek.

2 EMULSJE

Emulsja to układ heterogeniczny składający się z dwóch niemieszających się ze sobą cieczy. Jedna z faz, zwana fazą rozproszoną, jest zdyspergowana w drugiej, zwanej fazą ciągłą. Fazy emulsji oznaczają się zwyczajowo literami „W” i „O”. Faza W jest polarna i najczęściej stanowi ją woda lub roztwór wodny, natomiast fazą O mogą być oleje (np. olej rzepakowy), związki chemiczne (np. benzen) oraz ciecze o złożonym składzie (np. nafta). Faza O bez względu na jej charakter chemiczny i skład nosi ogólną nazwę oleju [11]. Istotną rolę w tworzeniu emulsji odgrywa różnica napięć powierzchniowych [12]. Emulsja powstaje tym łatwiej im różnica ta jest mniejsza. Aby obniżyć napięcie międzyfazowe stosuje się trzeci składnik emulsji jakim jest emulgator. Umożliwia on nie tylko obniżenie napięcia międzyfazami i łatwiejsze formowanie rozwiniętej powierzchni międzyfazowej, ale także stabilizuje emulsje zapobiegając łączeniu się kropeł [13].

Układy emulsyjne są bardzo powszechne. Znajdują one szerokie zastosowanie m.in. w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, agrochemicznym, farmaceutycznym, farbiarskim [14]. Co więcej, technologia wytwarzania emulsji stosowana jest na polach naftowych oraz przy polimeryzacji [15]. Przykładami naturalnych emulsji są ropa naftowa, mleko, lateks, przemysłowych zaś masło czy margaryna.

Na proces powstawania emulsji ma wpływ kilka czynników. Pierwszym z nich jest napięcie międzyfazowe. Obniżenie go jest zasadniczo jednym z warunków utworzenia emulsji. Na proces emulgacji wpływ ma również temperatura. Wyższa temperatura może ułatwić proces powstawania emulsji. Podwyższenie temperatury obniża jednak trwałość emulsji zarówno W/O jak i O/W [11]. W procesie powstawania emulsji lepkość odgrywa jedynie pośrednią rolę, natomiast ma ona wpływ na stabilność produktu. Wyższa lepkość fazy ciągłej zwiększa stabilność układu [16]. Każdy układ charakteryzuje się również indywidualną wartością optymalnego czasu mieszania, zależnego od lepkości faz, temperatury, wydajności urządzenia do wytwarzania emulsji oraz ilości i rodzaju emulgatora [11].

2.1 KLASYFIKACJA EMULSJI

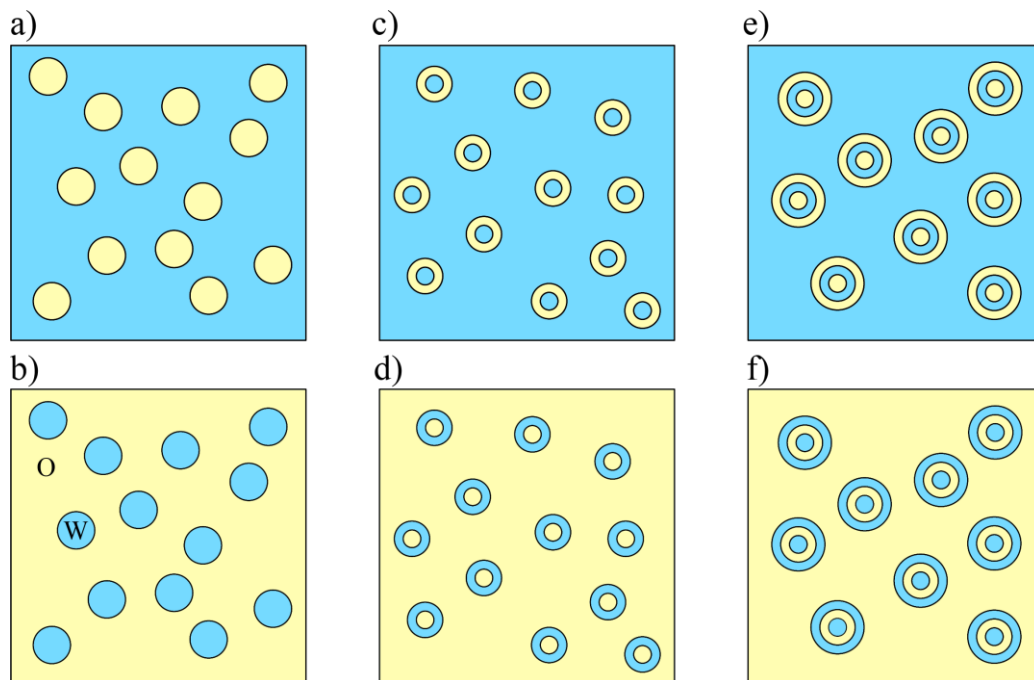
Ze względu na właściwości chemiczne faz wyróżnia się emulsje proste typu olej w wodzie (O/W) oraz woda w oleju (W/O), emulsje podwójne typu W/O/W oraz O/W/O oraz emulsje wielokrotne typu O/W/O/W oraz W/O/W/O (rys. 1). Faza zewnętrzna emulsji warunkuje jej właściwości. Emulsje O/W wykazują podobieństwo do układów wodnych oraz

przewodzą prąd elektryczny. Można je rozcieńczać wodą oraz zabarwiają się od barwników rozpuszczalnych w wodzie [17]. Odmienne zachowują się emulsje W/O – nie mieszają się z wodą, lecz z substancjami lipofilowymi, zabarwiają się od barwników rozpuszczalnych w tłuszczach oraz nie przewodzą prądu elektrycznego.

Kolejną metodą klasyfikacji emulsji jest uwzględnienie udziału objętościowego fazy wewnętrznej ϕ , definiowanego jako [18]:

$$\phi = \frac{V_d}{V_d + V_c} \quad (1)$$

gdzie V_d – objętość fazy rozproszonej, V_c – objętość fazy ciągłej. Na tej podstawie wyróżnia się emulsje rozcieńczone ($\phi \leq 0,5$) oraz stężone ($\phi > 0,5$). Emulsje rozcieńczone wykazują właściwości newtonowskie [19]. W bardziej stężonych układach może dochodzić do flokulacji kropeł, emulsja nabiera cech nienewtonowskich. Po osiągnięciu stężenia fazy rozproszonej $\phi > 0,64$ dochodzi do deformacji kulistych kropeł, a emulsja staje się płynem rozrzedzonym ścinaniem wykazującym także właściwości lepkością [20].



Rysunek 1 Emulsje: proste O/W (a), W/O (b), podwójne W/O/W (c), O/W/O (d), wielokrotne O/W/O/W (e) W/O/W/O (f)

Sutheim [21] dokonał podziału emulsji ze względu na wielkość kropeł fazy rozproszonej. Jeżeli krople mają średnice w przedziale od 1 do 5 μm to emulsję uznaje się za drobną. Emulsja gruba zawiera krople o średnicach od 5 do 20 μm . Średnica powyżej 20 μm może oznaczać niekompletne zemułgowanie. Za zupełnie odrębną grupę układów emulsyjnych

uznaje się mikroemulsje. Zawierają one krople mniejsze od 0,1 μm oraz, w odróżnieniu od definiowanych wcześniej emulsji, uznawane są za termodynamicznie stabilne [22].

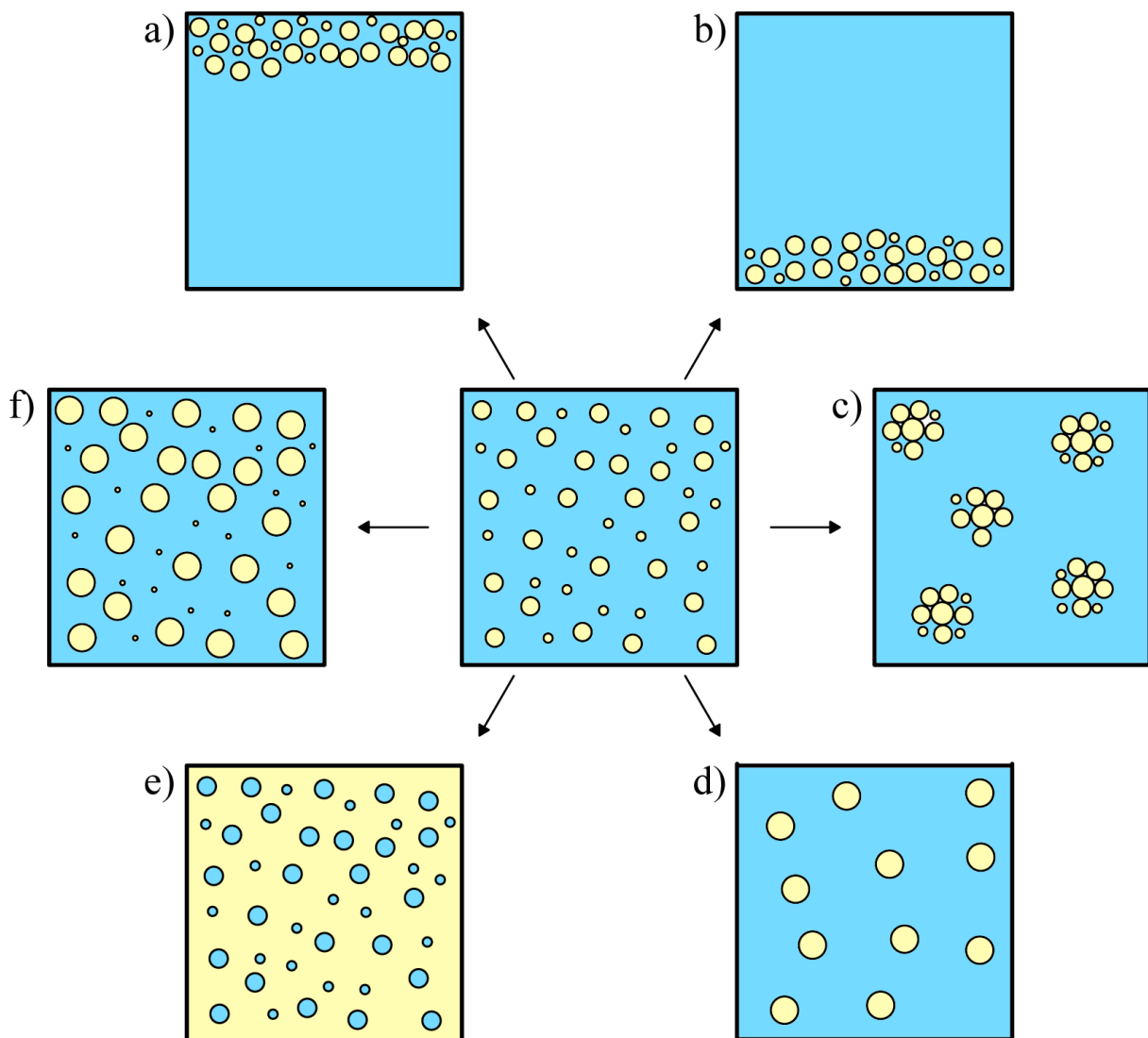
Ze względu na stabilność emulsji wyróżnia się emulsje ścisłe (ang. *tight*) oraz luźne (ang. *loose*). Emulsje ścisłe charakteryzują się wysoką stabilnością i nierozwarstwianiem się na składowe nawet po długim przechowywaniu. Emulsje luźne mogą deemułgować samorzutnie lub po lekkim ogrzaniu [11].

2.2 PROCESY STARZENIA EMULSJI

Rozważając stabilność emulsji istotnym jest, aby rozróżnić jej stabilność termodynamiczną oraz kinetyczną [23]. Stabilność termodynamiczna określa czy proces destabilizacji emulsji w ogóle zajdzie czy nie, natomiast kinetyczna określa szybkość z jaką proces ten będzie zachodził. Emulsje są zasadniczo układami niestabilnymi termodynamicznie. Możliwe jest jednak wytworzenie emulsji stabilnej kinetycznie (metastabilnej) przez pewien okres (kilka dni, tygodni, miesięcy lub lat). Co ciekawe, zwykle im mniejszy rozmiar kropeł emulsji tym większa jest jej stabilność kinetyczna mimo tego, że mniejsza jest jej stabilność termodynamiczna spowodowana dużym rozwinięciem powierzchni kontaktu faz.

Krople emulsji są w ciągłym ruchu i często dochodzi do zderzeń pomiędzy nimi. Podczas ich przechowywania może dojść do niekorzystnych zjawisk starzenia emulsji takich jak śmietankowanie, sedymentacja, inwersja faz, flokulacja, koalescencja czy dojrzewanie Ostwaldowskie [14]. Do procesów grawitacyjnej separacji zaliczamy śmietankowanie (rys. 2 a) i sedymentację (rys. 2 b) emulsji. Gdy gęstość fazy rozproszonej jest wyższa od gęstości fazy ciągłej, zachodzi proces sedymentacji - krople opadają na dno naczynia. Gdy zależność ta jest odwrotna, zachodzi śmietankowanie – krople przemieszczają się ku górze [14]. Im większa jest kropla tym szybciej się przemieszcza. Gęstości większości jadalnych olei (w stanie ciekłym) są niższe od gęstości wody, dlatego zwykle emulsje O/W mają tendencję do śmietankowania, natomiast emulsje W/O do sedymentacji [23]. Grawitacyjna separacja prowadzi do zwiększonego kontaktu kropeł przez co mogą wzmagać się procesy flokulacji oraz koalescencji a w konsekwencji może dochodzić do formowania warstwy czystej fazy rozproszonej. Flokulacja emulsji (rys. 2 c) polega na powstawaniu agregatów kropeł, w których krople zachowują swoją integralność. Powstające agregaty, ich ilość, rozmiar oraz upakowanie, mają istotny wpływ na stabilność oraz właściwości reologiczne emulsji [23]. W przypadku emulsji sflokulowanych o niskim lub umiarkowanym stężeniu kropeł, gdzie agregaty nie oddziałują pomiędzy sobą, flokulacja ma tendencję do zwiększania szybkości śmietankowania

(sedymentacji), ponieważ agregaty mają większy rozmiar niż pojedyncze krople. W przypadku emulsji stężonych flokulacja opóźnia śmietankowanie (sedymentację), ponieważ formowane są trójwymiarowe agregaty utrudniające przemieszczanie się pojedynczych kropeł. Wpływ agregatów na lepkość emulsji zostanie omówiony w rozdziale 2.6.



Rysunek 2 Wybrane procesy destabilizacji na przykładzie emulsji O/W: śmietankowanie (a), sedymentacja (b), flokulacja (c), koalescencja (d), inwersja faz (e) oraz dojrzewanie Ostwaldowskie (f) (na podstawie [24])

Koalescencja (rys. 2 d) jest procesem nieodwracalnego łączenia kropeł. Proces ten może prowadzić do całkowitego rozdzielenia się faz emulsji. Inwersja faz (rys. 2 e) to nagła zmiana typu emulsji z W/O na O/W lub odwrotnie. Może ona być wynikiem m.in. zbyt wysokiego stężenia fazy wewnętrznej emulsji, złego doboru lub zbyt małej ilości emulgatora [24]. Dojrzewanie Ostwaldowskie (rys. 2 f) wynika ze wzajemnej rozpuszczalności faz emulsji. Mniejsze krople mają większą rozpuszczalność, co prowadzi do powiększania się dużych

kropel kosztem zaniku mniejszych [24]. Efekty starzenia są w nieporównywalnym stopniu silniejsze w przypadku emulsji W/O [25].

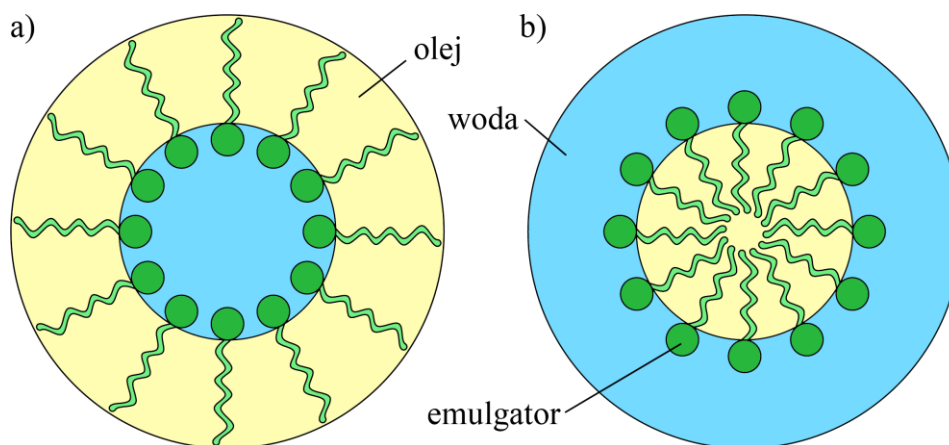
W literaturze przedmiotu opisano wiele czynników wpływających na szybkość destabilizacji emulsji. Na przykład Capdevila i współpracownicy [26] badali wpływ składu na właściwości stężonych emulsji W/O. Jako fazę olejową stosowano dekan, dodekan oraz heksadekan natomiast emulgatorem był Span 80. Stwierdzono, że badane emulsje są bardziej stabilne, kiedy stosuje się olej o dłuższym łańcuchu alkilowym z powodu niższej rozpuszczalności wody.

Często stosowanymi dodatkami do emulsji są makrocząsteczki. W przypadku emulsji spożywczych są to głównie polisacharydy i białka. Pozwalają one na kontrolę właściwości reologicznych oraz stabilności układów [27]. W przypadku emulsji spożywczych są to głównie białka oraz polisacharydy o dużej masie cząsteczkowej (hydrokoloidy). Wśród nich wyróżnia się związki amfifilowe (np. guma arabska), które adsorbują się na powierzchni międzyfazowej oraz substancje charakteryzujące się niewielką aktywnością powierzchniową (np. guma ksantanowa czy sól sodowa karboksymetylocelulozy), których działanie opiera się głównie na zwiększaniu lepkości fazy ciągłej [28]. Środki te opóźniają lub hamują procesy starzenia emulsji takie jak śmietankowanie, flokulacja i koalescencja. Korzystne działanie polisacharydów dominujące jest zwykle przy wysokich stężeniach polimeru. W przypadku niskich stężeń, obecność hydrokoloidów może prowadzić do niekorzystnego obniżenia trwałości emulsji [27]. Przykładem niekorzystnego zjawiska jest m.in. flokulacja zubożeniowa (ang. *depletion flocculation*) kropel emulsji, co w konsekwencji przyspiesza śmietankowanie [29].

2.3 EMULGATORY

Emulgator to substancja powierzchniowo czynna zdolna do obniżania napięcia międzyfazowego [11]. Prowadzi to do obniżenia sił kohezji między cząsteczkami cieczy, co skutkuje wzrostem stopnia rozproszenia jednej cieczy w drugiej. Cząsteczka emulgatora składa się z dwóch części: hydrofilowej (tzw. „głowa”) i hydrofobowej (tzw. „ogon”). Część hydrofilowa rozpuszcza się w fazie W, natomiast część hydrofobowa w fazie O. Na powierzchni międzyfazowej cząsteczki orientują swoje głowy polarne w kierunku fazy wodnej, czyli w przypadku emulsji W/O w kierunku fazy rozproszonej (rys. 3 a), natomiast O/W – w kierunku fazy ciągłej (rys. 3 b) [24]. Na powierzchni granicznej woda-olej powstaje więc

monomolekularna warstwa adsorpcyjna. Ułatwia to rozrywanie kropeł podczas procesu tworzenia emulsji oraz w przypadku membran obniża minimalne ciśnienie emulgowania [30].

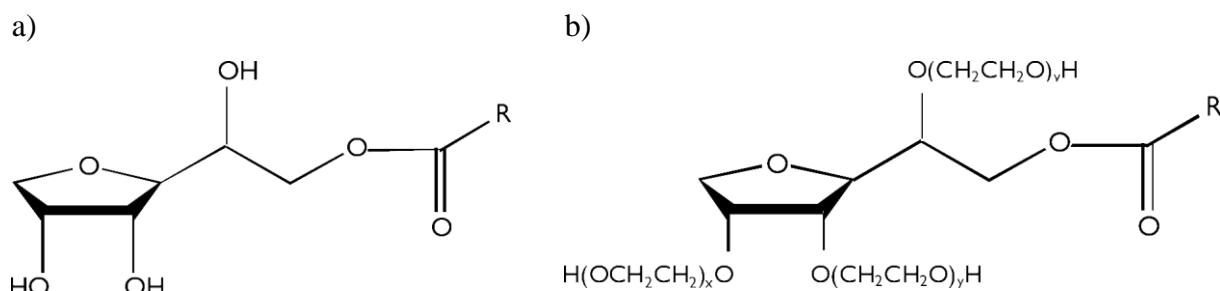


Rysunek 3 Struktura emulsji prostych: woda w oleju (a) i olej w wodzie (b)

Zgodnie z regułą Bancrofta hydrofilowy emulgator będzie miał tendencję do tworzenia emulsji O/W, natomiast hydrofobowy W/O [31]. Na typ uzyskanej emulsji wpływ mają również inne czynniki takie jak metoda dyspersji, objętość oraz lepkość faz [32], dlatego nie jest oczywistym jaki typ emulsji ostatecznie powstanie. Nawet zbyt mała zwilżalność przez fazę ciągłą naczynia w którym powstaje emulsja może spowodować otrzymanie emulsji odwrotnej od zamierzonej [11].

Emulgatory można podzielić ze względu na ich zdolność do dysocjacji elektrolitycznej na jonowe (anionowe, kationowe), niejonowe i amfoteryczne (zwitterjonowe) [30]. Wyróżnia się także emulgatory naturalne i sproszkowane [11]. Głowa emulgatora anionowego zawiera grupy funkcyjne takie jak np. siarczanowa (np. dodecylosiarczan sodu), siarczynowa, fosforanowa czy karboksylanowa [30]. Do grupy emulgatorów anionowych należą mydła, estry kwasu siarkowego i związki sulfonowe oraz aminozwiązki tworzące mydła z kwasami tłuszczowymi [11]. Do emulgatorów kationowych zalicza się czwartorzędowe sole amoniowe np. bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB). Emulgatory amfoteryczne posiadają zarówno grupy funkcyjne naładowane dodatnio jak i ujemnie.

Emulgatory niejonowe to głównie estry i etery. Są one stabilne w łagodnych kwasach, zasadach i elektrolitach i nie reagują ze składnikami jonowymi ani aktywnymi [33]. Przykładami tego typu związków są emulgatory lipofilowe Span (estry sorbitanu, ang. *sorbitan esters*) i hydrofilowe Tween (estry polietoksylowanego sorbitanu ang. *polyethoxylated sorbitan esters*). Ich strukturę chemiczną przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4 Struktura chemiczna monoestrów emulgatorów niejonowych Span (a) i Tween (b)
R – grupa alkilowa kwasu tłuszczowego [33]

W tabeli 1 zestawiono rozpuszczalność emulgatorów Span i Tween w kilku rozpuszczalnikach i olejach.

Tabela 1 Rozpuszczalność emulgatorów Span i Tween w wybranych cieczach w 25 °C (10% w/w) [33]

Nazwa	Woda	Olej		Olej	Oleinian	Stearynian
		mineralny	Kerozyna	rzepakowy	metylu	butylu
Span 20	PS	S	S	PS	S	S
Span 40	PS	G	I	I	I	I
Span 60	PS	G	I	I	I	I
Span 80	PS	S	S	S	PS	PS
Span 83	PS	S	PS	S	PS	PS
Span 85	PS	S	S	S	S	S
Span 120	PS	S	PS	S	PS	PS
Tween 20	PS	I	I	I	I	I
Tween 40	S	I	I	I	I	I
Tween 60	PS	I	I	PS	I	I
Tween 65	G	PS	PS	I	S	I
Tween 80	S	I	I	PS	PS	I

S – rozpuszczalny, PS – częściowo rozpuszczalny, G – utworzył się żel, I – nierozpuszczalny

Cząsteczka emulgatora posiada zarówno grupy hydrofilowe jak i lipofilowe (lub polarne i niepolarne). Równowagę wielkości oraz sił tych dwóch przeciwstawnych grup nazywa się równowagą hydrofilowo-lipofilową (ang. *hydrophile-lipophile balance* HLB). Termin ten wprowadził Griffin w 1949 r. jako system klasyfikacji i selekcji emulgatorów [34]. Wartości HLB zmieniają się w zakresie od 1 do 40 [34]. W oparciu o wartość HLB można dokonywać

wstępnego doboru emulgatora lub środka zwilżającego, co ogranicza ilość koniecznych do przeprowadzenia eksperymentów. HLB nie pozwala jednak na przewidywanie wydajności emulgatora [34]. Niska wartość HLB oznacza lipofilowy charakter emulgatora, wysoka zaś hydrofilowy. W tabeli 2 przedstawiono zastosowanie związków powierzchniowo czynnych w zależności od HLB, natomiast w tabeli 3 zestawiono wartości HLB dla emulgatorów Tween i Span.

Tabela 2 Zastosowanie środków powierzchniowo czynnych w zależności od HLB [34]

Zakres HLB	Zastosowanie
4 - 6	emulgator W/O
7 - 9	środek zwilżający
8 - 18	emulgator O/W
13 - 15	detergent
15 - 18	solubilizator

Tabela 3 Zestawienie wartości HLB dla emulgatorów Tween i Span [33]

Nazwa	HLB	Nazwa	HLB
Span 20	8,6	Tween 20	16,7
Span 40	6,7	Tween 21	13,3
Span 60	4,7	Tween 40	15,6
Span 80	4,3	Tween 60	14,9
Span 83	3,7	Tween 61	9,6
Span 85	1,8	Tween 65	10,5
Span 120	4,7	Tween 80	15,0

Gdy dwa lub więcej emulgatorów łączy się lub miesza, wartości HLB są addytywne w zachowaniu, zgodnie z równaniem [34]:

$$\frac{W_A HLB_A + W_B HLB_B}{W_A + W_B} = HLB_{A+B} \quad (2)$$

gdzie W_A i W_B to odpowiednio masa emulgatora A i B. Według Griffina dla każdej substancji lipofilowej istnieje optymalna wartość HLB wymagana aby otrzymać emulsję danego typu (WHLB, ang. *required hydrophile-lipophile balance*) [34]. W tabeli 4 zestawiono wartości

WHLB dla różnych substancji lipofilowych. Można zauważyć, że dane literaturowe nie są spójne co do wartości WHLB.

Tabela 4 Wymagana wartość HLB (WHLB) dla różnych substancji lipofilowych

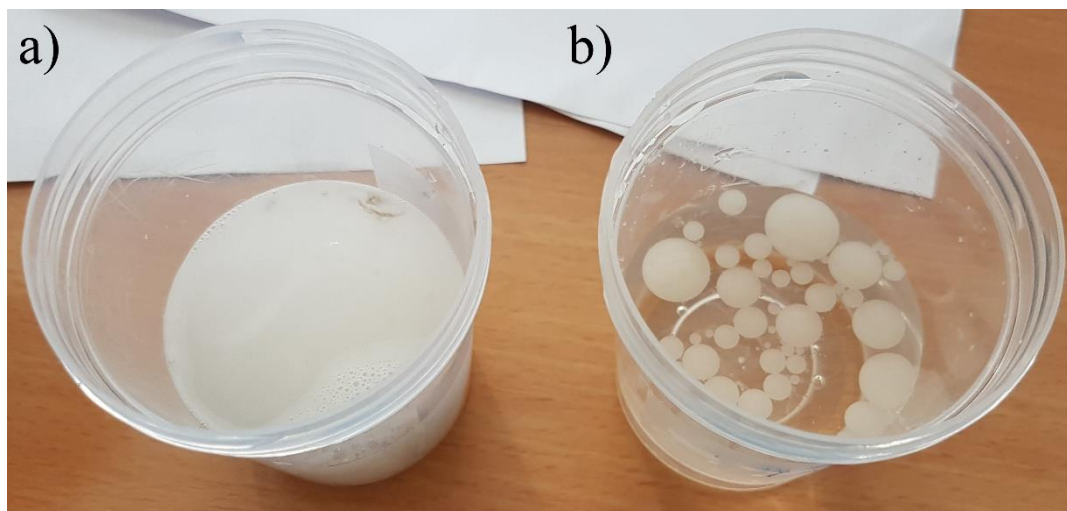
Substancja lipofilowa	Emulsja W/O	Emulsja O/W
Alkohol cetylowy	-	13 [34], 15-16 [35]
Kwas stearynowy	6 [36]	17 [34], 15 [36]
Lanolina bezwodna (ang. <i>lanolin anhydrous</i>)	8 [37] [36]	15 [37], 9 [35], 10 [36]
Nafta (ang. <i>kerosene</i>)	6 [35]	12,5 [34]
Olej mineralny ciężki	4 [37]	10,5 [37]
Olej mineralny lekki	4 [37]	10-12 [37]
Olej rzepakowy (ang. <i>rapeseed oil</i>)	4 [38]	6 [35], 7 [38]
Parafina (ang. <i>paraffin</i>)	4 [34] 5 [36]	9 [34], 10 [35], 12 [36]
Wazelina (ang. <i>petrolatum</i>)	4 [34] 5 [36]	10,5 [34], 7-8 [35], 12 [36]

Vander Kloet i Schram [39] badali wpływ intensywności ścinania oraz stosunku ilości wody do ilości oleju na WHLB. Badanym układem była emulsja, której fazą wodną był 3-procentowy roztwór wodny NaCl, a fazą olejową była nafta. Jako emulgator stosowano mieszaniny Spanu 80 z Tweenem 80 uzyskując wartości HLB od 4,3 do 15. Z ich pracy wynika, że klasyfikacja faz olejowych w kontekście wartości WHLB sprawdza się w przypadku emulgowania przy wysokich szybkościach ścinania lub gdy stosunek faz wynosi 50:50. Natomiast gdy stosunek faz jest inny, szczególnie podczas wytwarzania emulsji metodami w których występują niewielkie szybkości ścinania, mogą powstawać stężone emulsje odwrotne w stosunku do przewidywanej na podstawie wartości HLB.

2.4 IDENTYFIKACJA FAZY ZEWNĘTRZNEJ EMULSJI

Układ emulsyjny o kroplach większych niż 1 µm przyjmuje na ogół barwę mlecznobiałą [16] bez względu na charakter fazy zewnętrznej. Wzrokowa identyfikacja typu powstałej emulsji zwykle nie jest więc możliwa. Z tego względu stosuje się szereg metod identyfikacji typu emulsji wykorzystując odmienne właściwości emulsji różnych typów.

Jedną z metod identyfikacji typu emulsji jest metoda rozcieńczeniowa. Jest to sposób najprostszy, gdyż nie wymaga użycia dodatkowych urządzeń pomiarowych czy substancji nie będących składnikami emulsji. Metoda ta wykorzystuje fakt, że rozcieńczenie emulsji możliwe jest tylko za pomocą cieczy, która miesza się doskonale z fazą ciągłą [11]. Przykład zastosowania tej metody przedstawiono na rysunku 5. Niewielkie ilości emulsji różnego typu umieszczono na powierzchni wody. Kropla emulsji O/W uległa rozproszeniu, natomiast kropla emulsji W/O pozostała zawieszona w wodzie.



Rysunek 5 Test rozcieńczenia emulsji wodą – emulsja O/W (a) oraz W/O (b)

Kolejnym sposobem identyfikacji typu emulsji jest pomiar przewodnictwa. Metoda ta oparta jest na właściwościach elektrycznych faz. Zasadniczo faza wodna emulsji wykazuje silne przewodnictwo, natomiast faza olejowa jego brak [15]. Przewodnictwo emulsji determinuje faza zewnętrzna. Emulsje woda w oleju charakteryzują się przewodnictwem bliskim zeru, natomiast przewodnictwo emulsji woda w oleju jest znacznie wyższe.

Typ emulsji można również identyfikować z wykorzystaniem wskaźników. Zastosowanie barwnika rozpuszczalnego w wodzie prowadzi do zmiany barwy emulsji O/W. Analogicznie, barwnik rozpuszczalny w olejach (np. Sudan III) będzie zmieniał barwę emulsji W/O [11].

2.5 CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA WIELKOŚĆ KROPEL EMULSJI

Do głównych czynników wpływających na rozmiar powstałych kropli zaliczamy typ i stężenie emulgatora, ilość dostarczonej energii do układu, właściwości fazy ciągłej i rozproszonej oraz temperaturę [40].

Dla danego stężenia oleju, wody i emulgatora istnieje maksymalna powierzchnia międzyfazowa, która może być całkowicie pokryta przez emulgator. Gdy rozmiar kropeł spadnie poniżej pewnej wartości może dojść do sytuacji, że ilość obecnego emulgatora jest zbyt mała by pokryć powierzchnię międzyfazową, co prowadzi do koalescencji kropeł. Minimalny promień kropeł, który może być teoretycznie wytworzony podczas homogenizacji jest więc zależny od stężenia i rodzaju emulgatora:

$$r_{min} = \frac{3\Gamma_{sat}\phi}{c_s} = \frac{3\Gamma_{sat}\phi}{c'_s(1-\phi)} \quad (3)$$

gdzie Γ_{sat} jest nadmiarem powierzchniowym emulgatora przy nasyceniu (ang. *excess surface concentration of the emulsifier at saturation* w kg m^{-2}), c_s jest stężeniem emulgatora w emulsji (w $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), natomiast c'_s jest stężeniem emulgatora w fazie ciągłej. Z równania wynika, że minimalny rozmiar kropeł spada wraz ze wzrostem stężenia emulgatora, wraz ze spadkiem stężenia emulsji oraz przy użyciu emulgatora o mniejszej wartości Γ_{sat} . Emulgator powinien szybko adsorbować się na powierzchni międzyfazowej podczas homogenizacji, aby stworzyć warstwę chroniącą przed koalescencją kropeł. Im szybciej emulgator się adsorbuje, tym większa redukcja napięcia międzyfazowego, co wiąże się z możliwością produkcji mniejszych kropeł przy danym nakładzie energii.

W przypadku, gdy stężenie emulgatora w emulsji jest nadmierne (tj. jest go więcej niż jest wymagane do całkowitego pokrycia powierzchni wytworzonych kropeł), rozmiar kropeł jest względnie niezależny od stężenia emulgatora i zależy od warunków przepływu panujących w homogenizatorze. Jeśli zapewniona jest odpowiednia ilość emulgatora, rozmiar kropeł emulsji można zmniejszyć poprzez dostarczenie większej ilości energii rozrywającej krople lub zwiększenie czasu homogenizacji [40]. Dla danych warunków homogenizacji (energochłonność, skład emulsji, temperatura) istnieje pewna średnica, poniżej której nie można zredukować rozmiaru kropeł emulsji. Dalsze prowadzenie procesu byłoby więc nieefektywne.

Wielkość kropeł emulsji zależy również od składu oraz właściwości fizykochemicznych faz. Względna lepkość emulsji, będąca ilorazem lepkości fazy rozproszonej i fazy ciągłej η_d/η_c , determinuje minimalną średnicę kropeł jaka może powstać w warunkach stanu ustalonego. Obecność pewnych składników (takich jak minerały, kwasy, zasady, biopolimery, cukry, alkohole, pęcherze gazowe czy substancje powierzchniowo czynne) wpływa istotnie na napięcie międzyfazowe, reologię, stabilność oraz kinetykę absorpcji, co także przedkłada się na średnicę kropeł.

Znaczny wpływ na wielkość kropeł emulsji ma temperatura [40]. Wpływa ona bezpośrednio na lepkość fazy ciągłej i rozproszonej oraz na napięcie międzyfazowe. Przez zbyt wysoką temperaturę emulgator może stracić swoje właściwości zapobiegania flokulacji. Zbyt niska temperatura może również w niekorzystny sposób wpływać na stan skupienia fazy olejowej. Cząstki stałe nie są w stanie przepłynąć przez homogenizator, ponieważ wymagany jest ogromny nakład energii, aby rozerwać kryształki tłuszczu na mniejsze.

2.6 LEPKOŚĆ EMULSJI

Podstawowym równaniem służącym do przewidywania lepkości emulsji rozcieńczonych ($\phi < 0,02$) jest równanie Einsteina [41]

$$\eta = \eta_c \cdot (1 + c \cdot \phi) \quad (4)$$

gdzie c jest stałą. Modyfikacją równania (4) są m.in. równania Roscoe [42] dla emulsji polidispersyjnych:

$$\eta = \eta_c \cdot (1 - \phi)^{-2,5} \quad (5)$$

oraz monodispersyjnych:

$$\eta = \eta_c \cdot (1 - 1,35 \cdot \phi)^{-2,5} \quad (6)$$

Lepkość emulsji rozcieńczonych można wyznaczyć także ze wzoru Taylora [43]

$$\eta = \eta_c \left[1 + 2,5 \cdot \phi \cdot \left(\frac{\eta_d + 0,4 \cdot \eta_c}{\eta_d + \eta_c} \right) \right] \quad (7)$$

W przypadku emulsji stężonych stosuje się np. równanie Kriegera i Dougherty'ego [44] zaproponowane pierwotnie dla stężonych suspensji ciała stałego w cieczy:

$$\eta_r = \left[1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right]^{-[\eta]\phi_{max}} \quad (8)$$

gdzie η_r to lepkość względna będąca stosunkiem lepkości emulsji do lepkości fazy ciągłej, $[\eta]$ to lepkość istotna (ang. *intrinsic viscosity*), natomiast ϕ_{max} to udział objętościowy odpowiadający maksymalnemu upakowaniu kropeł. Według Pała [45] na lepkość emulsji ma wpływ 10 zmiennych: szybkość ścinania $\dot{\gamma}$, czas t , lepkość fazy ciągłej i rozproszonej η_c i η_d , gęstość fazy ciągłej i rozproszonej ρ_c i ρ_d , średnica kropeł d , gęstość liczbowa kropeł ρ_N , energia cieplna $k_B T$ (k_B – stała Boltzmannna, T – temperatura) oraz napięcie międzyfazowe γ_{OW} .

$$\eta = f(\dot{\gamma}, t, \eta_c, \eta_d, \rho_c, \rho_d, d, \rho_N, k_B T, \gamma_{OW}) \quad (9)$$

Zaproponował on następującą postać równania na lepkość emulsji o udziale objętościowym oleju $\phi < 0,7$:

$$\phi_{max}^{0,5} \cdot \left(1 - \eta_r^{-\frac{1}{[\eta]}}\right) = c_0 + c_1 \cdot \log \text{Re}_\eta \quad (10)$$

gdzie c_0 i c_1 są stałymi, Re_η to liczba Reynoldsa zdefiniowana jako:

$$\text{Re}_\eta = \frac{\dot{\gamma} \cdot d^2 \cdot \rho_c}{4 \cdot \eta_c} \quad (11)$$

natomiast lepkość istotną wyznacza się z równania Taylora [43]

$$[\eta] = 2,5 \cdot \left(\frac{\eta_d + 0,4 \cdot \eta_c}{\eta_d + \eta_c}\right) \quad (12)$$

Krynke i Sęk [46] zaproponowali modyfikację równania Pala (10) otrzymując dla zakresu $\phi < 0,5$, $\text{Re}_\eta \in (10^{-4}; 3 \cdot 10^{-2})$ zależność:

$$\phi_{max}^{0,5} \cdot \left(1 - \eta_r^{-\frac{1}{[\eta]}}\right) = 1,07 \cdot \phi \quad (13)$$

oraz dla zakresu $0,5 \leq \phi \leq 0,63$, $\text{Re}_\eta \in (2 \cdot 10^{-5}; 3 \cdot 10^{-2})$ zależność:

$$\phi_{max}^{0,5} \cdot \left(1 - \eta_r^{-\frac{1}{[\eta] \cdot \phi_{max}}}\right) = c'_0 + c'_1 \cdot \log \text{Re}_\eta \quad (14)$$

W kolejnej pracy Krynke i Sęk [47] zaproponowali równanie modelowe pozwalające na wyznaczenie lepkości emulsji rozcieńczonych ($\phi < 0,58$) w funkcji szybkości ścinania i stężenia fazy rozproszonej będące modyfikacją równania Kriegera i Dougherty'ego (8):

$$\frac{\eta_r - \eta_{\infty r}}{\eta_{0r} - \eta_{\infty r}} = \left[1 + C_{KS} \frac{\phi}{(1 - \phi)^2} \text{Pe}\right]^{-1} \quad (15)$$

gdzie η_{0r} i $\eta_{\infty r}$ to względna lepkość emulsji odpowiednio przy $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ i $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, natomiast Pe to liczba Pecleta:

$$\text{Pe} = \frac{\eta_c \cdot \dot{\gamma} \cdot d^3}{k_B T} \quad (16)$$

Emulsje rozcieńczone zasadniczo wykazują cechy płynów newtonowskich [48]. W przypadku emulsji wykazujących właściwości nienewtonowskie, ich krzywe lepkości można opisać za pomocą modeli reologicznych [49] takich jak np. model Ostwalda de-Waele'a [46]:

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (17)$$

model Crossa [50]:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + K_{Cr} \dot{\gamma}^{n_{Cr}}} \quad (18)$$

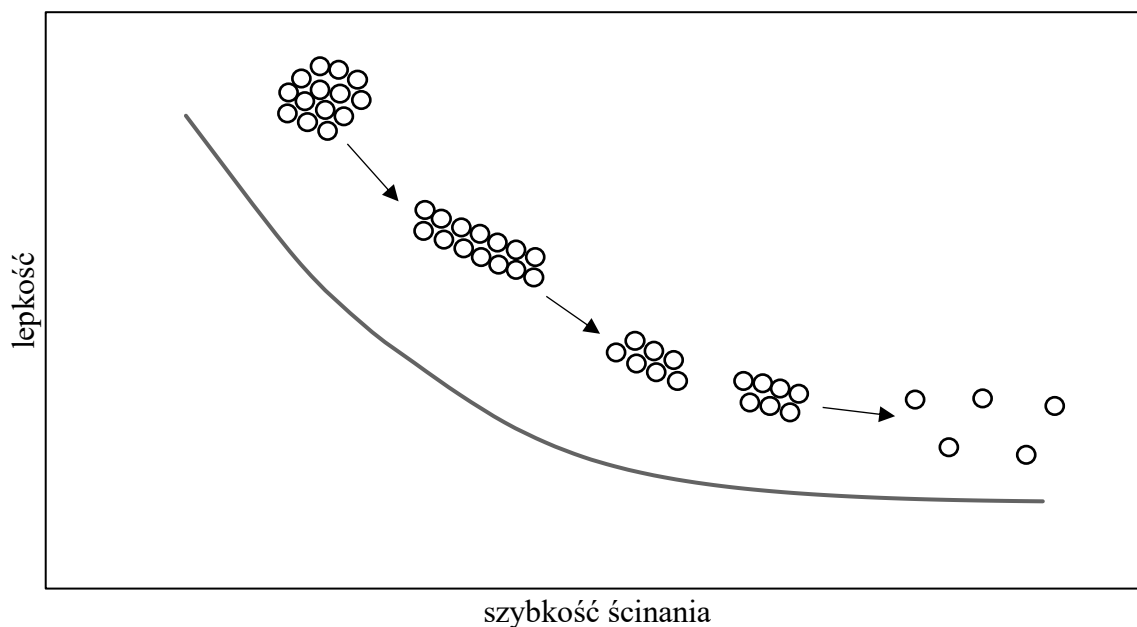
czy model Carreau [51]:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{[1 + (\Lambda \cdot \dot{\gamma})^2]^{n_C}} \quad (19)$$

gdzie η_0 – lepkość zerowa, η_{∞} – lepkość przy szybkości ścinania dążącej do nieskończoności, natomiast K , K_{Cr} , Λ , n , n_C oraz n_{Cr} to pozostałe współczynniki materiałowe.

Właściwości reologiczne emulsji są silnie powiązane z wielkością kropeł [25]. Redukcja rozmiaru kropeł emulsji powoduje znaczny wzrost lepkości. Reologiczne właściwości emulsji ulegają zmianie podczas zachodzenia procesów starzenia, ponieważ dochodzi do zwiększania się średnicy kropeł.

Jak wspomniano wcześniej (rozdział 2.2) na lepkość emulsji istotny wpływ ma obecność agregatów. Emulsja sflokulowana ma wyższą lepkość w porównaniu do emulsji niesflokulowanych o tym samym stężeniu fazy rozproszonej [23].



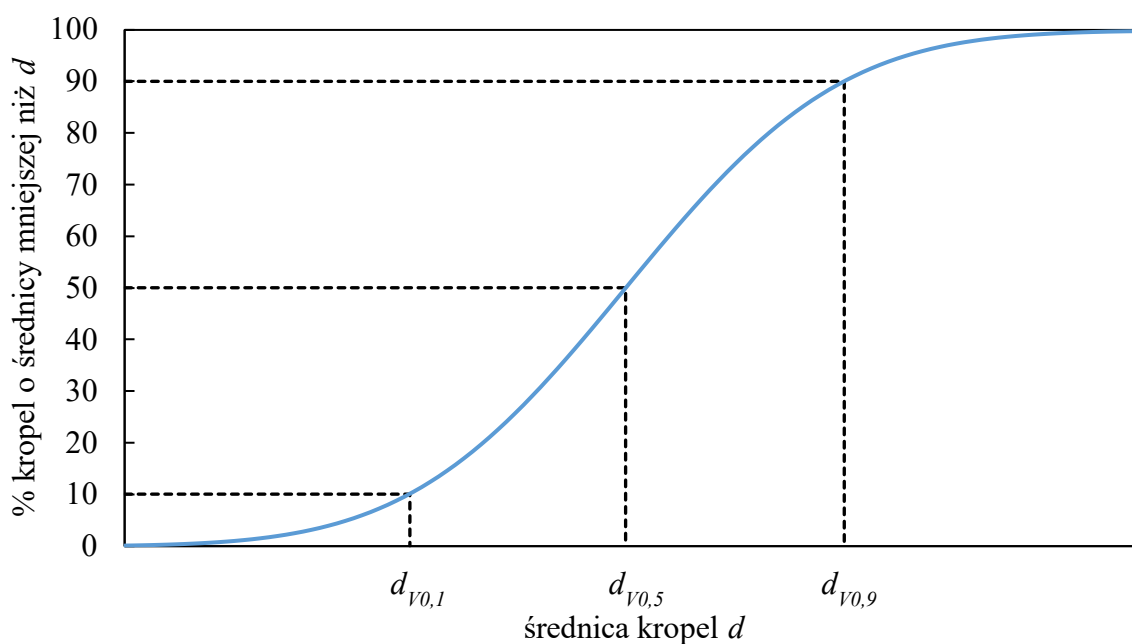
Rysunek 6 Mechanizm rozrzedzania ścinaniem emulsji sflokulowanych (na podstawie [23])

Wynika to z tego, że efektywna objętość agregatu jest większa od sumy objętości pojedynczych kropeł z powodu obecności uwiecznionej wewnątrz struktury fazy ciągłej. Sflokulowane emulsje

są zazwyczaj płynami rozrzedzonymi ścinaniem. Wraz ze wzrostem szybkości ścinania agregaty ulegają wydłużeniu oraz orientują się w kierunku przepływu co redukuje opór (rys. 6). Dalsze zwiększanie szybkości ścinania prowadzi do rozpadu agregatów co obniża ich efektywną objętość i prowadzi do dalszego zmniejszania się lepkości. Poddanie emulsji niesflokulowanej ścinaniu może prowadzić do powstawania agregatów. Emulsje takie mogą wykazywać złożone właściwości reologiczne, gdyż poddane ścinaniu ulegają zagęszczaniu z powodu pojawienia się agregatów, a dalszy wzrost szybkości ścinania prowadzi do rozrzedzania ścinaniem zgodnie z opisanym wcześniej mechanizmem [23].

2.7 CHARAKTERYSTYKA ROZKŁADU ŚREDNIC KROPEL EMULSJI

Jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących emulsje jest wielkość i rozkład średnic kropeł. Stosuje się szereg parametrów, które liczbowo opisują średnią średnicę kropeł oraz rozkład ich wielkości. Rysunek 7 przedstawia przykładową skumulowaną krzywą dystrybucji rozmiarów kropeł emulsji.



Rysunek 7 Przykładowa skumulowana krzywa dystrybucji rozmiarów kropeł emulsji

W oparciu o taką krzywą można wyznaczyć medianę objętościową średnicy kropeł $d_{V0,5}$ (ang. *volume median diameter* VMD) oraz inne kwantyle objętościowe (najczęściej rzędu 0,1 ($d_{V0,1}$) i 0,9 ($d_{V0,9}$)). Wartości te oznaczają, że odpowiednio 50%, 10% oraz 90% objętości kropeł stanowią krople o średnicy mniejszej niż $d_{V0,5}$, $d_{V0,1}$ oraz $d_{V0,9}$. Na podstawie znajomości tych

średnic można wyznaczyć względny współczynnik rozpiętości (ang. *relative span factor* RSF) – bezwymiarowy parametr obrazujący jednorodność rozkładu kropeł [52]:

$$\text{RSF} = \frac{d_{V0,9} - d_{V0,1}}{d_{V0,5}} \quad (20)$$

Im RSF jest bliższy zera tym emulsja jest bardziej jednorodna. Kolejnymi parametrami stosowanymi do oceny emulsji są średnie średnice kropeł, które można wyznaczyć na podstawie ogólnego równania [53]:

$$d_{pq} = \sqrt[p-q]{\left(\sum_{i=1}^m d_i^p \cdot n_i\right) \left(\sum_{i=1}^m d_i^q \cdot n_i\right)^{-1}} \quad (21)$$

gdzie $p = 1, 2, 3$ i 4 , a $q = 0, 1, 2$ i 3 . Definicje różnych średnic średnic kropeł zestawiono w tabeli 5. Jedną z powszechnie stosowanych średnic jest średnica powierzchniowo-objętościowa Sautera d_{32} . Jest to średnica kropeł jednorodnego zbioru zastępczego o takiej samej sumarycznej powierzchni i takiej samej sumarycznej objętości wszystkich kropeł, jakie występują w zbiorze rzeczywistym [48, 53]. Średnica ta jest wrażliwa na obecność drobnych kropeł w emulsji i stosowana tam, gdzie istotna jest powierzchnia właściwa. Średnia średnica de Brouckere'a d_{43} dobrze odzwierciedla wielkość tych kropeł, które stanowią większość objętości emulsji. Średnica ta jest wrażliwa na obecność stosunkowo dużych kropeł w emulsji [54].

Tabela 5 Średnie średnice kropeł [55]

p	q	Nazwa
1	0	arytmetyczna
2	0	powierzchniowa
3	0	objętościowa
3	2	objętościowo-powierzchniowa, Sautera
4	3	masowa, de Brouckere'a

Poszczególne średnie średnice kropeł przyjmują różne wartości dla danego zbioru kropeł. Im mniejszy jest rozrzut średnic kropeł tym mniejsze różnice pomiędzy tymi średnicami [53]. Znajomość średniej średnicy arytmetycznej oraz masowej pozwala na obliczenie indeksu polidispersyjności emulsji PDI [56]:

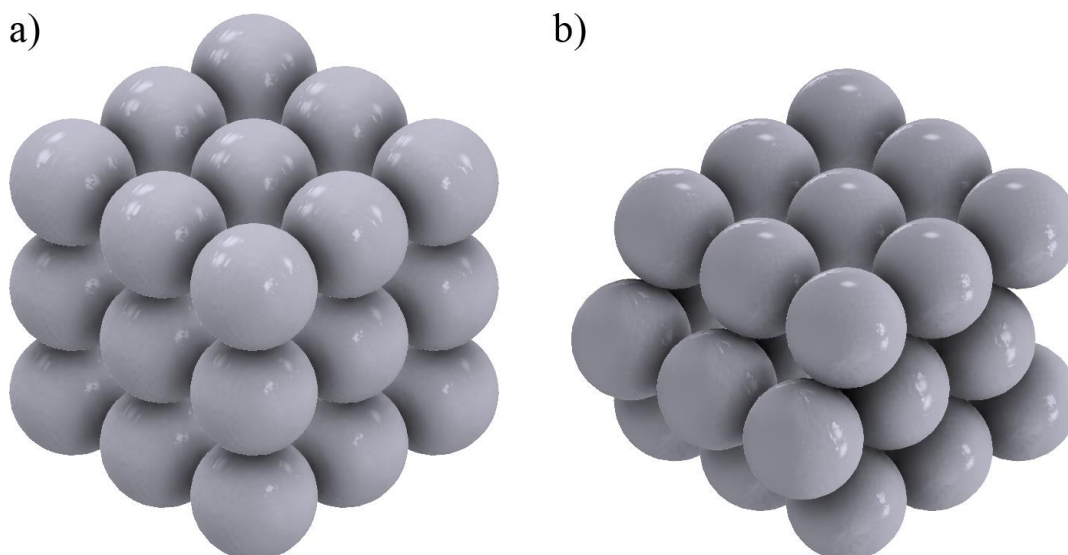
$$\text{PDI} = \frac{d_{43}}{d_{10}} \quad (22)$$

3 PRZEPIY W PRZEZ MATERIAŁY POROWATE

Materiałem porowatym nazywa się substancję stałą zawierającą wiele otworów i krętych kanałów tzw. porów [57]. Można je podzielić na skonsolidowane (o stałym szkielecie) i nieskonsolidowane (materiały sypkie, złoża porowate) oraz uporządkowane i losowe. Przykładami złożeń porowatych są piasek, szklane kulki czy wypełnienia kolumn. Pory są pustymi przestrzeniami, które są ułożone w mniej lub bardziej regularny sposób w objętości materiału. Należy jednak odróżnić je od szczelin molekularnych, które są dużo mniejsze oraz kawern, które są dużo większe, przy czym wartości liczbowe przedziałów rozmiarów wielkości tych przestrzeni są niedefiniowalne i raczej intuicyjne [58].

3.1 WIELKOŚCI CHARAKTERYZUJĄCE WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW POROWATYCH

Porowatością materiału ε nazywa się stosunek objętości porów do objętości materiału. Wyróżnia się porowatość absolutną, która obejmuje objętość wszystkich porów, oraz aktywną – bierze ona pod uwagę tylko pory przelotowe. W przypadku złożeń porowatych składających się z jednakowych kulek porowatość mieści się w granicach od 0,2592 w przypadku ułożenia najciaśniejszego (rys 8 b) do 0,4765 w przypadku ułożenia najluźniejszego (rys 8 a).



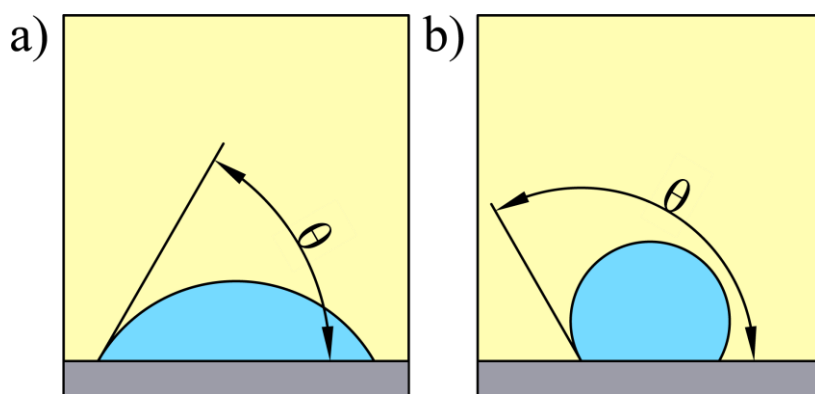
Rysunek 8 Układy jednakowych cząstek kulistych: układ najluźniejszy (a), układ najciaśniejszy (b)

Porowatość złoża można określić na podstawie znajomości gęstości rzeczywistej ρ_s (ang. *true density, particle density*) definiowanej jako stosunek masy cząstek do objętości cząstek oraz

gęstości nasypowej ρ_b (ang. *bulk density*) definiowanej jako stosunek masy cząstek do objętości złoża (włączając w to objętość porów):

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (23)$$

Zwilżalność materiału oznacza tendencję jednej cieczy do rozprzestrzeniania się na powierzchni złoża w obecności innej, niemieszającej się z tą pierwszą [59]. W przypadku gdy materiał jest zwilżalny wodą, kąt zwilżania θ występujący między kroplą wody a powierzchnią materiału jest mniejszy niż 90° (rys. 9 a). Kąt ten wynosi ponad 90° w przypadku materiałów niezwilżalnych wodą (rys. 9 b). Występują również materiały o mieszanej zwilżalności, gdzie kąt zwilżania wynosi około 90° .



Rysunek 9 Materiał zwilżalny (a) i niezwilżalny (b) wodą [59]

Gdy w porach złoża obecne są dwie, niemieszające się ze sobą cieczy, obserwuje się występowanie różnicy ciśnień pomiędzy fazami ciekłymi. W takim przypadku ciśnienie kapilarne definiowane jest jako różnica ciśnień wywieranych przez ciecz niezwilżającą złoża oraz ciecz zwilżającą złoże [59]. Wartość ta jest zależna m.in. od napięcia międzyfazowego pomiędzy fazami ciekłymi czy średnicy porów.

Powierzchnia właściwa materiału a (ang. *specific surface area*) definiowana jest zwykle jako stosunek powierzchni ciała stałego do objętości ciała stałego. Przykładowo dla cząstki kulistej o średnicy d_{cz} powierzchnia właściwa wynosi $a = 6\pi d_{cz}^2 / \pi d_{cz}^3 = 6/d_{cz}$. Dla cząstek niekulistych można wyróżnić dwa rodzaje powierzchni właściwej, statyczną a_s i dynamiczną a_d . Statyczna powierzchnia właściwa jest stosunkiem średniej powierzchni cząstek do średniej objętości cząstek, natomiast dynamiczna powierzchnia właściwa jest stosunkiem powierzchni cząstek narażonych na przepływ do objętości ciała stałego [60]. Niektórzy badacze zamiast powierzchni właściwej złoża a stosują powierzchnię jednostkową

a_j , będącą powierzchnią ciała stałego przypadającą na jednostkę objętości złoża. Powierzchnia jednostkowa jest powiązana z powierzchnią właściwą zgodnie z równaniem [61]:

$$a_j = (1 - \varepsilon) \cdot a \quad (24)$$

Kolejną wielkością charakteryzującą materiały porowate jest krętość porów ζ (ang. *tortuosity*) definiowana jako względna średnia długość drogi przepływu cząstki z jednej strony materiału porowatego na drugą.[58].

3.2 PRZEPIY PLYNU PRZEZ ZLOZE POROWATE

Wpływ sił bezwładności i tarcia wewnętrznego na przepływ można ocenić w oparciu o wartość liczby Reynoldsa Re definiowanej jako:

$$Re = \frac{v_p \cdot D \cdot \rho}{\eta} \quad (25)$$

gdzie v_p – prędkość przepływu płynu, D – średnica kanału, ρ – gęstość płynu, η – lepkość płynu. W przypadku, gdy przepływ nie odbywa się całym przekrojem kanału, ponieważ jest on wypełniony złożem porowatym stosuje się zmodyfikowaną liczbę Reynoldsa. W literaturze pojawiło się wiele wariantów modyfikacji liczby Reynoldsa. Jedną z nich jest wprowadzenie prędkości międzyziarnowej v (ang. *interstitial velocity*):

$$v = \frac{v_0}{\varepsilon} = \frac{\dot{V}}{A \cdot \varepsilon} \quad (26)$$

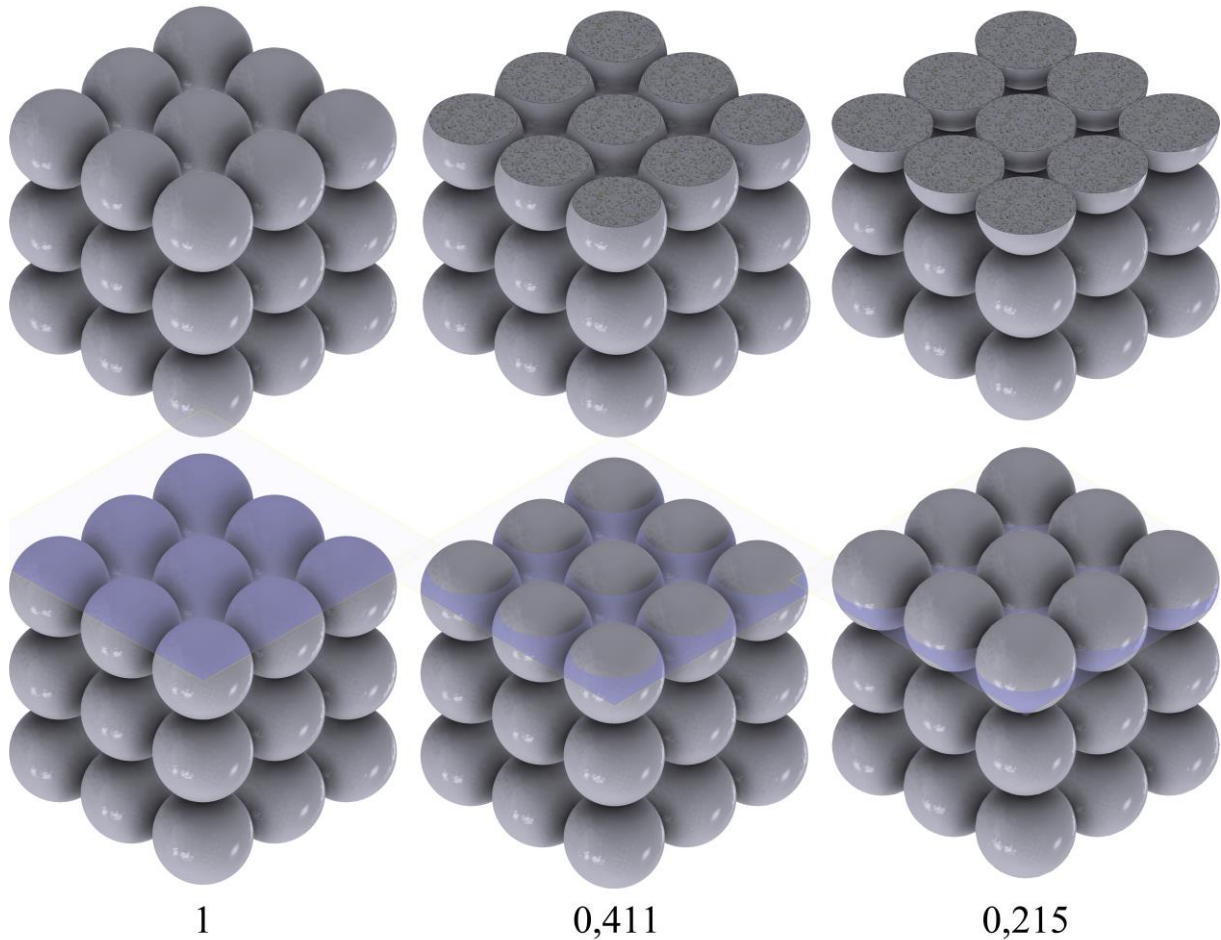
gdzie v_0 to prędkość pozorną (ang. *superficial velocity*) liczona na pełen przekrój kanału jako iloraz objętościowego natężenia przepływu \dot{V} i pola przekroju pustego kanału A [62]. Równanie (26) jest dobrym przybliżeniem dla złóż nieuporządkowanych, jednak nie zawsze jest odpowiednie dla złóż uporządkowanych. Przykładowo, dla luźno upakowanego złoża kulek o jednakowych średnicach, porowatość wynosi 0,476 (rozdział 3.1), natomiast ułamek wolnego przekroju poprzecznego zmienia się od 0,215 do 1 w zależności od rozpatrywanej płaszczyzny przekroju (rysunek 10). Co więcej, zgodnie z równaniem (26) element płynu poruszający się z prędkością v przemieszcza się o taki sam dystans jak element płynu o prędkości v_0 w pustej rurze. Rzeczywista prędkość międzyziarnowa v_{rz} jest więc nieco większa. Jej wartość można obliczyć stosując poprawkę na krętość porów ζ [63]:

$$\zeta = q \ln(1/\varepsilon) + 1 \quad (27)$$

za pomocą wzoru:

$$v_{rz} = \frac{v_0}{\varepsilon} \zeta \quad (28)$$

gdzie q jest stałą, która w przypadku ściśle upakowanych cząstek kulistych wynosi 0,41 [60].



Rysunek 10 Ułamek wolnego przekroju luźno upakowanego złoża jednakowych kulek w zależności od płaszczyzny przekroju

Kolejne modyfikacje liczby Reynoldsa mogą dotyczyć wymiaru charakterystycznego D .

W zależności od podejścia wprowadzana jest m.in. efektywna średnica cząstek d_p [61]:

$$d_p = \frac{6}{a} \quad (29)$$

średnica hydrauliczna d_v [60]:

$$d_v = \frac{4\varepsilon}{(1 - \varepsilon) \cdot a} \quad (30)$$

czy też [62]:

$$d_z = \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon) \cdot a} \quad (31)$$

W przypadku cząstek niekulistych do obliczania średnicy porów (30) należy stosować dynamiczną powierzchnię właściwą [60]. Spotykanymi w literaturze wariantami zmodyfikowanej liczby Reynoldsa są przykładowo [64, 65]:

$$\text{Re}_{v1} = \frac{v_0 \cdot d_p \cdot \rho}{\eta} \quad (32)$$

stosowana w korelacjach dla złóż porowatych i fluidyzacyjnych,

$$\text{Re}_{v2} = \frac{v \cdot d_p \cdot \rho}{\eta} = \frac{v_0 \cdot d_p \cdot \rho}{\varepsilon \cdot \eta} \quad (33)$$

stosowana w korelacjach dla złóż porowatych oraz:

$$\text{Re}_{v3} = \frac{v \cdot d_v \cdot \rho}{\eta} = \frac{2 v_0 \cdot d_p \cdot \rho}{3(1 - \varepsilon) \cdot \eta} \quad (34)$$

przedstawiana również bez współczynnika liczbowego:

$$\text{Re}_{v4} = \frac{3}{2} \text{Re}_{v3} = \frac{v_0 \cdot d_p \cdot \rho}{(1 - \varepsilon) \cdot \eta} \quad (35)$$

stosowana z powodzeniem w korelowaniu danych uzyskanych dla złoża nieruchomego i fluidyzacyjnego.

Fundamentalnym prawem opisującym ruch płynu przez materiały porowate jest prawo Darcy. Stanowi ono, że prędkość homogenicznego płynu w materiale porowatym jest proporcjonalna do gradientu ciśnienia dP/dL oraz odwrotnie proporcjonalna do lepkości płynu η [66]:

$$v_0 = \frac{\dot{V}}{A} = - \left(\frac{k}{\eta} \right) \left(\frac{dP}{dL} \right) \quad (36)$$

Współczynnikiem proporcjonalności jest przepuszczalność złoża k . Prawo Darcy spełnione jest dla ustalonego przepływu laminarnego w homogenicznym materiale [59]. Na podstawie równania (36) można zauważyć, że im wyższa przepuszczalność złoża tym większa będzie prędkość przepływu przez złożo. Przepuszczalność złoża można określić za pomocą formuły Kozeny-Carmana:

$$k = \frac{\varepsilon^3}{\kappa \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot a^2} \quad (37)$$

gdzie κ to stała Kozeny, która w przypadku cząstek kulistych wynosi $\kappa = 5 \text{ m}^2$ [62]. Przeprowadzone jak dotąd badania eksperymentalne sugerują, że stała Kozeny jest w rzeczywistości współczynnikiem zależnym od porowatości $\kappa = f(\varepsilon)$ [67]. Badacze nie są

zgodni co do górnego limitu stosowania prawa Darcy, jednak w literaturze najczęściej pojawiają się wartości liczby Reynoldsa od $Re_{v1} = 1$ do $Re_{v1} = 10$ [68]. W przypadku wyższych prędkości przepływu Forchheimer [69] zaproponował dodanie do prawa Darcy członu reprezentującego energię kinetyczną, w rezultacie otrzymując następujące równanie:

$$-\frac{dP}{dL} = \frac{\eta}{k} v_0 + \rho \cdot \beta \cdot v_0^2 \quad (38)$$

gdzie β jest współczynnikiem Forchheimera.

Przepływ płynu przez złożę porowate prowadzi do występowania spadku ciśnienia ΔP . Ergun [61] zaproponował równanie pozwalające obliczyć wartość spadku ciśnienia podczas przepływu płynu przez złożę losowo ułożonych jednakowych cząstek sferycznych:

$$\frac{\Delta P}{L} = C_1 \frac{v_0 \cdot \eta \cdot (1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \cdot \varepsilon^3} + 1,75 \frac{\rho \cdot v_0^2 \cdot (1 - \varepsilon)}{d_p \cdot \varepsilon^3} \quad (39)$$

gdzie C_1 jest stałą, która wg. Erguna wynosi 150. Z badań Haasa i Kulicke [70] wynika, że stała C_1 mieści się w zakresie od 150 do 180. Równanie Erguna słuszne jest zarówno dla przepływu laminarnego jak i turbulentnego. W przypadku przepływu uwarstwionego przeważa pierwszy człon równania i zasadniczo redukuje się ono do równania Kozeny-Carmana:

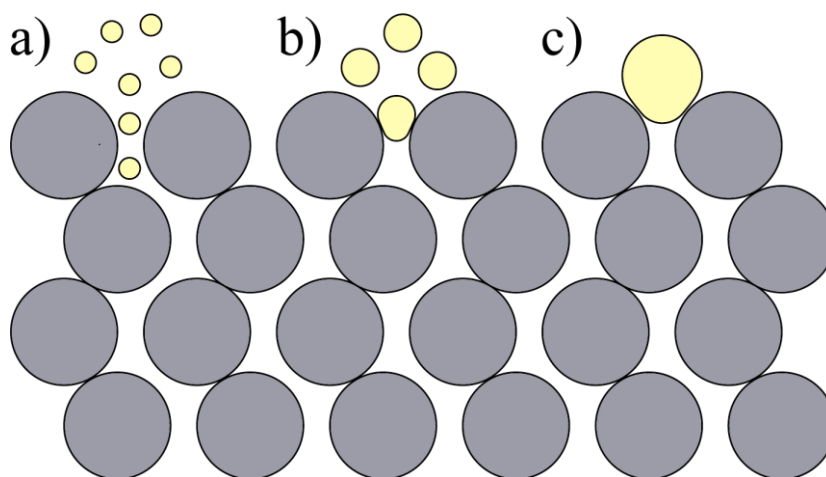
$$\frac{\Delta P}{L} = \eta \left[\frac{\kappa \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot a^2}{\varepsilon^3} \right] v_0 = 180 \frac{v_0 \cdot \eta \cdot (1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \cdot \varepsilon^3} \quad (40)$$

W tym zakresie spadek ciśnienia jest niezależny od gęstości płynu oraz jest proporcjonalny do prędkości przepływu. W przypadku przepływu turbulentnego przeważa drugi człon równania Erguna. W tym zakresie spadek ciśnienia wzrasta wraz z kwadratem prędkości oraz jest proporcjonalny do gęstości płynu.

3.3 PRZEPLÝW EMULSJI PRZEZ MATERIAŁY POROWATE

Przepływ wielofazowy przez materiały porowate jest bardziej skomplikowany niż jednofazowy. Jak dotąd powstało wiele modeli matematycznych go opisujących, zarówno z założeniem przepływu homogenicznego jak i heterogenicznego [71]. Modele homogeniczne zakładają, że przepływająca emulsja jest medium ciągłym lub cieczą jednofazową i pomijają istnienie kropeł oraz ich interakcje między sobą oraz z materiałem porowatym. Przepływ emulsji opisywany jest z zastosowaniem newtonowskich zależności lub nienewtonowskich koncepcji używanych do opisu przepływu cieczy przez materiały porowate [72].

Badania nad przepływem emulsji charakteryzujących się znaczną stabilnością przez materiały porowate zostały zapoczątkowane w latach siedemdziesiątych XX wieku przez McAuliffe [73] oraz Alvarado i Marsdena [13]. Z doświadczeń tych wynikało, że kluczowy wpływ na tę operację mają stosunek wielkości kropli do wielkości porów oraz prędkość przepływu. W przypadku gdy rozmiar kropli jest mniejszy od rozmiaru przewężeń (rys 11 a), nie dochodzi do ich odkształcenia podczas przepływu przez przewężenia. Krople, których wielkość jest porównywalna do wielkości przewężeń porów (rys 11 b), są zatrzymywane w materiale przez siły kapilarne, co prowadzi do znacznego zmniejszenia przepuszczalności. Dopiero zrównoważenie tych sił poprzez siły lepkie (np. poprzez zwiększenie prędkości przepływu) umożliwia deformację kropli i ich przepływ przez przewężenie [74]. Jeżeli rozmiar kropli emulsji jest większy od wielkości porów (rys 11 c) krople są zbyt duże aby przedostać się przez przewężenie [75].



Rysunek 11 Przepływ emulsji o różnym stosunku wielkości kropli do wielkości porów przez materiały porowate (na podstawie [75])

Podstawą klasyfikacji przepływu emulsji przez materiały porowate może być jej stabilność, rozmiar porów oraz rozmiar kropli fazy rozproszonej [76]. Jeżeli krople emulsji są bardzo małe w porównaniu do wielkości kanałów, można zaniedbać ich obecność i traktować przepływ jako jednofazowy. W przypadku rozcieńczonych, stosunkowo nietrwałych emulsji o bardzo niskim stosunku średniego rozmiaru kropli do rozmiaru porów [77, 78] wyróżnia się 2 reżimy przepływu oleju: krople oleju zdyspergowane w wodzie (i) oraz sam olej (ii), którego krople uległy koalescencji, transportowany zgodnie z względną przepuszczalnością materiału [58]. Przepływ tego typu emulsji nie prowadzi do zmian w przepuszczalności. Druga klasa przepływu emulsji zachodzi dla stabilnych emulsji ze stosunkowo niskim stosunkiem średnicy kropli do średnicy porów [79]. Trzecią klasą jest przepływ względnie stabilnych

emulsji, charakteryzujących się stosunkiem wielkości kropli do wielkości porów bliskim jedności. Przepływ ten występuje, gdy układ emulsyjny jest wprowadzany do złoża lub powstaje w złożu podczas procesów prowadzonych w celu poprawy odzysku ropy naftowej ze złóż (ang. *enhanced oil recovery* EOR). W tym przypadku obecność kropeł nie może być zaniechana, należy więc rozważać jak parametry emulsji, takie jak wielkość kropeł, lepkość czy gęstość, wpływają na przepływ [80].

Uzoigwe [19] oraz Alvarado i Marsden [13] badali przepływ stabilizowanej surfaktantami emulsji olej w wodzie przez materiały porowate. Stwierdzono, że dla emulsji o stężeniu fazy rozproszonej mniejszym niż 50% obj. zależność między spadkiem ciśnienia a prędkością przepływu jest liniowa i możliwe jest stosowanie prawa Darcy (36). W emulsjach stężonych przepływ jest niezgodny z prawem Darcy, co można powiązać z ich nienewtonowskimi właściwościami, zwykle są to płyny rozrzedzane ścinaniem [71]. Ma to znaczny wpływ na straty ciśnienia powstałe podczas przepływu przez materiały porowate. Zmiany średnicy kanałów prowadzą do istnienia stref o różnej prędkości przepływu, co determinuje występowanie różnic w szybkości ścinania, a co za tym idzie w lepkości przepływającego płynu [72].

Na podstawie analogii pomiędzy badaniami reologicznymi oraz eksperymentalnymi Alvarado i Marsden [13] zaproponowali model lepkości objętościowej (ang. *bulk viscosity model*), który jest homogenicznym modelem przepływu przez materiał porowaty:

$$v_0^{n'} = \frac{\beta_{AM} \left(\frac{k}{\varepsilon}\right)^{\frac{n'+1}{2}} \varepsilon^{n'} \Delta P}{2(2n'+1)K'L} \quad (41)$$

gdzie n' i K' to parametry reologiczne wynikające z równania Metznera i Reeda [81], ΔP to spadek ciśnienia, natomiast β_{AM} jest parametrem zależnym zarówno od krętości porów oraz właściwości reologicznych płynu. W przypadku płynów newtonowskich $n' = 1$ oraz $K' = \eta$, gdy $\beta_{AM} = 8$ równanie redukuje się do prawa Darcy. Model ten przewiduje przepływ emulsji niezgodny z prawem Darcy tylko wtedy, gdy lepkość emulsji zmienia się wraz z szybkością ścinania. Nie przewiduje on redukcji przepuszczalności ani istnienia stanu przejściowego i ustalonego. Wydaje się on słuszny jedynie dla emulsji o wysokim stężeniu, które szybko zbliżają się do stanu ustalonego i mają mały stosunek średnicy kropli do średnicy porów [82].

Jedną z grup modeli heterogenicznych są modele opóźnionych kropeł (ang. *drop retardation model*) zakładające, że przepływ fazy rozproszonej przez materiał porowaty jest

spowolniony w stosunku do przepływu fazy ciągłej [73, 83]. W porównaniu do modelu lepkości objętościowej, modele opóźnionych kropeł uwzględniają przejściową redukcję przepuszczalności. Gdy kropla emulsji napotyka przewężenie kanalika (ang. *pore throat*) o rozmiarze mniejszym niż ona sama, deformuje się i przeciska oraz doświadcza siły oporu kapilarnego, w związku z czym porusza się wolniej niż faza ciągła, powodując zmniejszenie ogólnej przepuszczalności. Devereux [83] zaproponował model opóźnionej kropli dla przepływu stałociśnieniowego, natomiast Soo [84] przedstawił wyprowadzenie dla przepływu o stałej prędkości. Dla przypadku drugiego Soo i Radke [82] otrzymali następujące równanie opisujące przejściową redukcję przepuszczalności:

$$\frac{k}{k_0} = \left[(1 - \hat{x}_f) + \left(\frac{1 + \frac{k_0 k_{rd}}{v_0 \eta_d} \gamma}{1 + \frac{\eta_d k_{rc}}{\eta_c k_{rd}}} \right) \frac{\eta_d \hat{x}_f}{\eta_c k_{rd}} \right]^{-1} \quad (42)$$

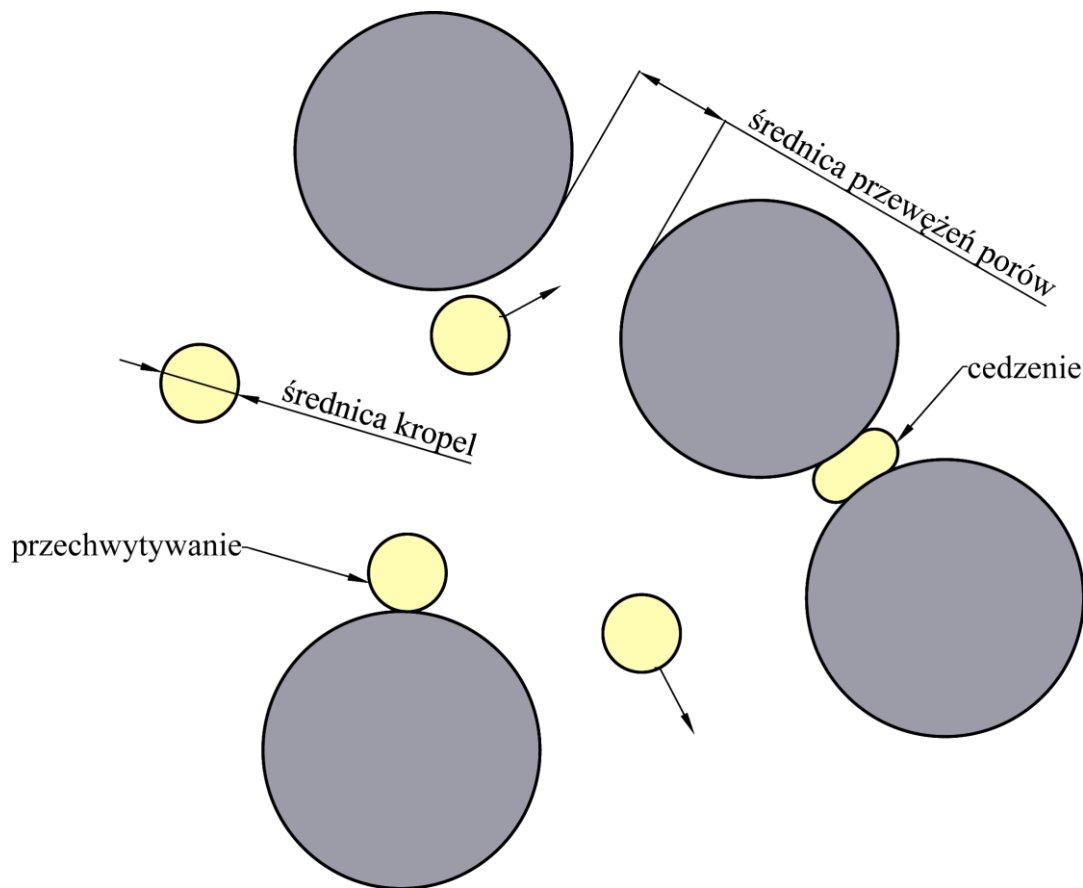
gdzie \hat{x}_f jest bezwymiarową pozycją frontu emulsji:

$$\hat{x}_f = \begin{cases} \phi_i \tau_V / S_d & \text{dla } \phi_i \tau_V / S_d \leq 1 \\ 1 & \text{dla } \phi_i \tau_V / S_d \geq 1 \end{cases} \quad (43)$$

S_d jest saturacją oleju (stała ułamkowa przestrzeń porów zajmowana przez krople oleju za frontem emulsji), τ_V jest porową objętością wstrzykniętej emulsji ($v_0 t / \varepsilon_0 L$), γ to całkowita siła opóźnienia kapilarnego na jednostkę objętości materiału porowatego oraz k_{rd} i k_{rc} to względne przepuszczalności odpowiednio kropeł oleju i ciągłej fazy wodnej. Indeks 0 oznacza wartość początkową, natomiast i wartość na wlocie. Główną wadą modeli opóźnionych kropeł jest brak przewidywania nieodwracalnej redukcji przepuszczalności, która obserwowana jest w badaniach eksperymentalnych [85].

Z powodu istnienia sił kapilarnych podczas przepływu emulsji przez materiał porowaty występują mechanizmy retencyjne prowadzące do więzienia kropeł wewnątrz porów (rys. 12). Gdy krople emulsji O/W mają podobną wielkość do wielkości porów dochodzi do zjawiska filtracji fazy olejowej [71]. Emulsja wprowadzona do struktury porowatej wykazuje zjawisko cedzenia (ang. *straining*) czyli blokowania kanałów przepływu przez krople o rozmiarach większych niż rozmiary tych kanałów. Początkowo płynie ona przez strefy o większej przepuszczalności. Po zablokowaniu tych stref, przepływ emulsji odbywa się w sektorach o niższej przepuszczalności, co prowadzi do efektywniejszej dystrybucji emulsji wewnątrz porów. Jest to główna przyczyna redukcji przepuszczalności materiału [86]. Kolejnym mechanizmem jest przechwytywanie (ang. *interception*), które prowadzi do redukcji wolnej przestrzeni w strukturze porowatej. Kontakt fazy olejowej z materiałem porowatym wywołany

siłami van der Waalsa powoduje redukcję przepuszczalności materiału. Mechanizm ten ma niewielki wpływ na całkowitą redukcję przepuszczalności [86].



Rysunek 12 Mechanizm przepływu emulsji w złożu porowatym (na podstawie [82])

Modele filtracyjne zakładają nie tylko, że krople są opóźnione, ale również że są zatrzymywane jako wynik mechanizmów przechwytywania i cedzenia [76]. Model filtracyjny uznawany jest jako najbardziej odpowiedni do opisu przepływu rozcieńczonych emulsji przez materiały porowate [85]. Jednym z modeli filtracyjnych zaproponowanych w literaturze jest model Soo i Radke [82]. Jest to model przepływu stabilnej, rozcieńczonej emulsji w złożu porowatym. Pory podzielone zostały na dwie kategorie: nie ulegające blokowaniu, w których zachodzi filtracja wgłębna i nie występuje cedzenie oraz ulegające blokowaniu, które ostatecznie są całkowicie zablokowane przez krople. Przejściowe zachowanie płynu charakteryzują 3 parametry. Pierwszym parametrem jest średni współczynnik filtra λ_{SR} (ang. *clean-bed average filter coefficient*) uwzględniający zjawiska cedzenia jak i przechwytywania definiowany jako:

$$\lambda_{SR} \equiv \frac{1}{\varepsilon_0} \int_0^{\infty} \lambda_{p,0} \varepsilon_p dD_p \quad (44)$$

gdzie indeks p odnosi się do porów o średnicy przewężenia D_p , natomiast indeks 0 oznacza wartość początkową. Fizycznym znaczeniem współczynnika filtra λ_p (ang. *filter coefficient*) jest odwrotność odległości jaką kropla pokonuje zanim zostanie wychwycona. Współczynnik filtra jest związany z efektywnością wychwytywania kropeł η_p w porach o danym rozmiarze:

$$\eta_p = \lambda_p \cdot L_p \quad (45)$$

gdzie L_p to długość kanalika o średnicy przewężenia D_p . Efektywność przechwytywania kropeł przez pory ulegające blokowaniu wynosi 1 lub wzrasta do tej wartości bardzo szybko, dlatego współczynnik filtra dla tych porów wynosi $1/L_p$. W przypadku porów nieulegających blokowaniu efektywność przechwytywania kropeł spada wraz ze wzrostem retencji i ostatecznie wynosi 0. Drugim parametrem jest parametr redystrybucji przepływu α_{SR} (ang. *inter-pore flow-redistribution parameter*) definiowany jako:

$$\alpha_{SR} \equiv \frac{1}{\sigma \lambda_{SR}} \int_0^{\infty} (\lambda_{p,0} \sigma_p \varepsilon_p / \sigma_{p,max}) dD_p \quad (46)$$

gdzie σ to lokalna retencja oleju będąca ilorazem objętości kropli oleju oraz objętości złoża natomiast indeks max oznacza wartość maksymalną. Dla małych retencji opracowano równanie opisujące kinetykę przechwytywania kropeł w postaci:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \lambda_{SR} \left(1 - \frac{\alpha_{SR} \sigma}{\varepsilon_0} \right) v_0 \phi \quad (47)$$

gdzie $v_0 \phi$ jest strumieniem konwekcyjnym kropeł. Parametr α_{SR} opisuje rolę redystrybucji przepływu w kinetyce przechwytywania z powodu kropeł zalegających w porach. Na początku kolmatacji mniejsze pory szybko ulegają zablokowaniu, ponieważ mają one wyższą wydajność wychwytywania (wyższe λ_p). Przepływ odbywa się przez większe pory, gdzie wydajność wychwytywania jest niższa. W miarę narastania retencji coraz więcej porów jest zablokowanych. Lokalna redystrybucja przepływu staje się nieistotna, gdyż przepływ odbywa się głównie w większych porach, gdzie przechwytywanie jest niewielkie, a α_{SR} odzwierciedla retencję w stanie ustalonym. Proces redukuje się do konwencjonalnej filtracji wgłębnej w złożu, w której rozmiar cząstek jest mniejszy niż rozmiar porów. Trzeci parametr to β_{SR} , tak zwany parametr lokalnego ograniczenia przepływu (ang. *local flow-restriction parameter*) opisujący lokalną efektywność redukcji przepuszczalności przez opóźnione krople.

$$\beta_{SR} \equiv \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} \beta_p \sigma_p dD_p \quad (48)$$

Efektywność dużej pojedynczej kropli w redukowaniu przepuszczalności lokalnej różni się od efektywności kilku mniejszych kropeł mających sumarycznie tą samą objętość co duża pojedyncza kropla. Na początku procesu filtracji, większość kropeł zatrzymuje się w małych porach. Wraz z postępem kolmatacji wartość β_{SR} wzrasta, aż do osiągnięcia wartości dla stanu ustalonego. Zastosowanie parametru lokalnego ograniczenia przepływu pozwala na otrzymanie uproszczonego równania na lokalną redukcję przepuszczalności:

$$\frac{k_x}{k_0} = 1 - \frac{\beta_{SR}\sigma}{\varepsilon_0} \quad (49)$$

gdzie k_x to lokalna przepuszczalnością w pozycji x .

Kolejną grupę zależności opisujących przepływ emulsji przez złożę porowate oparto na modelu kapilarnym, zgodnie z którym materiały porowate przedstawiane są jako wiązki krętych kapilar [87]. Ho i Leal [88] oraz Olbricht i Leal [89] prowadzili badania związane z przepływem pojedynczej kropli zawieszanej w cieczy newtonowskiej przez prostą kapilarę o przekroju kołowym, przy czym średnice niezdeformowanych kropeł oraz rurki były porównywalnej wielkości. Prowadziły one do określenia dodatkowego spadku ciśnienia ΔP^+ ze względu na obecność pojedynczej kropli w przepływie w porównaniu do przepływu czystej fazy ciągłej. Dodatkowy spadek ciśnienia ΔP^+ jest funkcją względnej średnicy kropli λ (rozumianej jako iloraz średnicy kropli d i średnicy kapilary d_k), względnej lepkości (ilorazu lepkości fazy rozproszonej i fazy ciągłej η_d/η_c) oraz liczby kapilarnej Ca:

$$Ca = \frac{\eta_c \cdot v_0}{\gamma_{ow}} \quad (50)$$

Wartość ΔP^+ może być zarówno dodatnia jak i ujemna, ponieważ obecność kropeł może wpływać dwojako na spadek ciśnienia w zależności od lepkości względnej. Przykładowo $\Delta P^+ < 0$ jeżeli lepkość kropli jest mniejsza od lepkości fazy ciągłej [90]. Gdy względna średnica kropli $\lambda < 0,7$, dodatkowy spadek ciśnienia ΔP^+ nie zależy od liczby kapilarnej. Jeżeli średnica kropli jest większa od średnicy przewodu ($\lambda > 1$) wartość dodatkowego spadku ciśnienia ΔP^+ zmniejsza się wraz ze wzrostem liczby kapilarnej oraz zwiększa się wraz ze wzrostem lepkości. W przypadku $\lambda \gg 1$ wzrost ΔP^+ można wyznaczyć znając przyrost długości dużych kropeł [88]. Badania o podobnej tematyce przeprowadzili Martinez i Udell [91] z wykorzystaniem metody elementów brzegowych. Wykazali oni, że dla $\lambda \leq 0(1)$ wartość

ΔP^+ zmienia się wraz z λ^5 . Cobos i współpracownicy [90] prowadzili badania dotyczące przepływu emulsji O/W przez pojedynczą cylindryczną kapilarę z przewężeniem. Wynika z nich, że wpływ średnicy fazy rozproszonej na dodatkowy spadek ciśnienia jest silną funkcją liczby kapilarnej, gdy krople są większe niż średnica przewężenia. Gdy liczba kapilarna osiąga wartość krytyczną (powyżej której iloczyn różnicy ciśnień Poiseuille'a niezbędnej do napędzania przepływu samej fazy ciągłej i tej związanej z przepływem emulsji przy tym samym natężeniu przepływu jest stały), deformacja kropli podczas przepływu przez przewężenie nie zmienia gradientu ciśnienia przepływu.

Błaszczyk i współpracownicy [85] zaproponowali kapilarny model ciśnieniowego transportu rozcieńczonych emulsji newtonowskich. Model zakłada trzy przypadki przepływu płynu przez kapilarę: gdy średnica kapilary jest większa niż średnica kropli $d_k > d$ (rys 13 a)

$$dL_w = \frac{Pr_k^2}{8 \left(\left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-[\eta]\phi_{max}} \eta_c \right) L} dt \quad (51)$$

kiedy średnica kapilary jest porównywalna do średnicy kropli $d_k \approx d$ (rys 13 b)

$$dL_w = \frac{Pr_k^2}{8(\eta_c(1 - \phi) + \eta_d\phi)L} dt \quad (52)$$

oraz kiedy średnica kapilary jest mniejsza niż średnica kropli $d_k < d$ (rys 13 c)

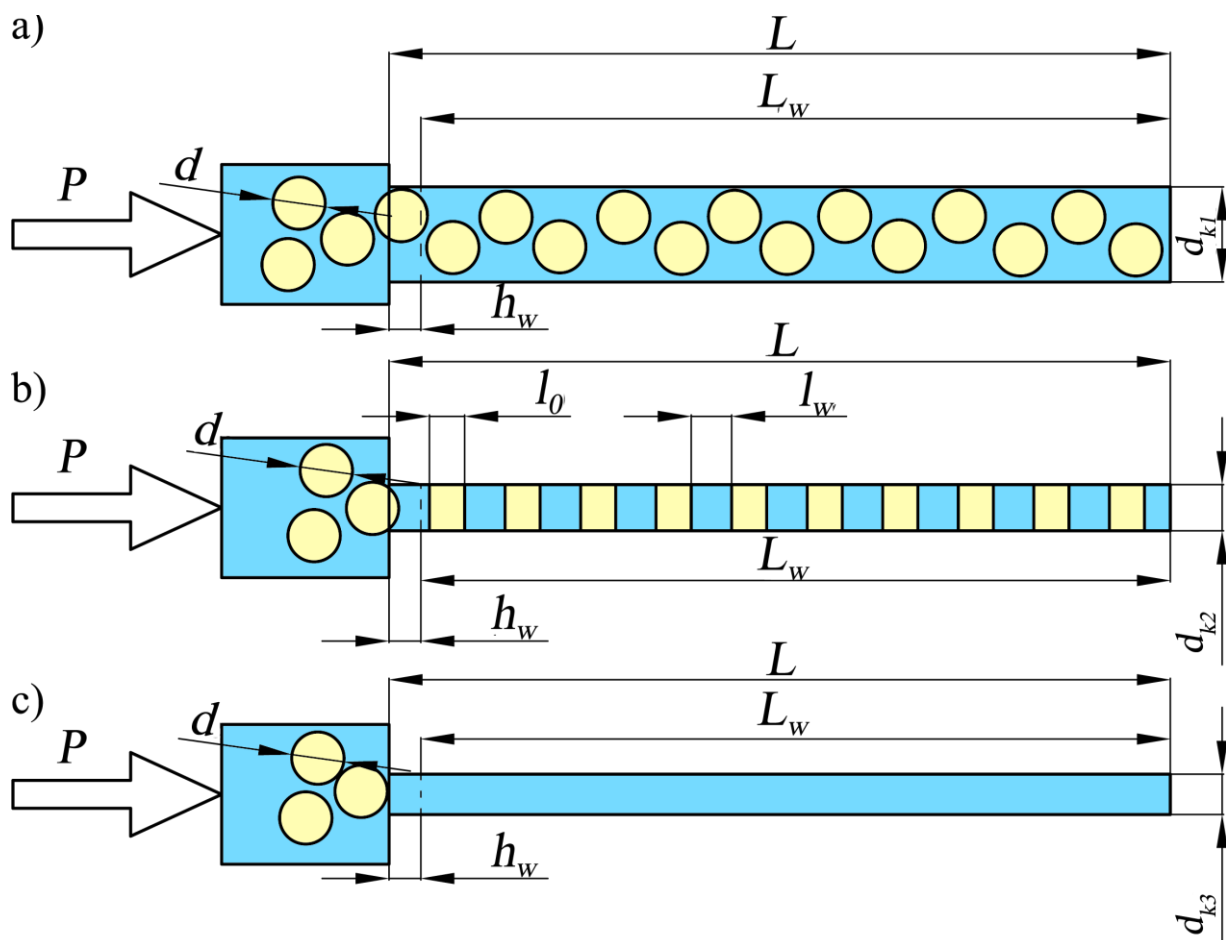
$$dL_w = \frac{Pr_k^2}{8\eta_c L} dt \quad (53)$$

gdzie L_w to wysokość cieczy pozostającej w kapilarze po określonym czasie wypływu, η_d i η_c to odpowiednio lepkość fazy olejowej i wodnej, r_k to promień kapilary, natomiast P to ciśnienie wlotowe. W modelu tym złożone porowate zostało przybliżone przez wiązkę krętych kapilar o długości L . Występuje j rodzajów kapilar charakteryzujących się promieniem $r_{k,j}$:

$$r_{k,j} = \frac{1}{6} d_{zrj} \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) \quad (54)$$

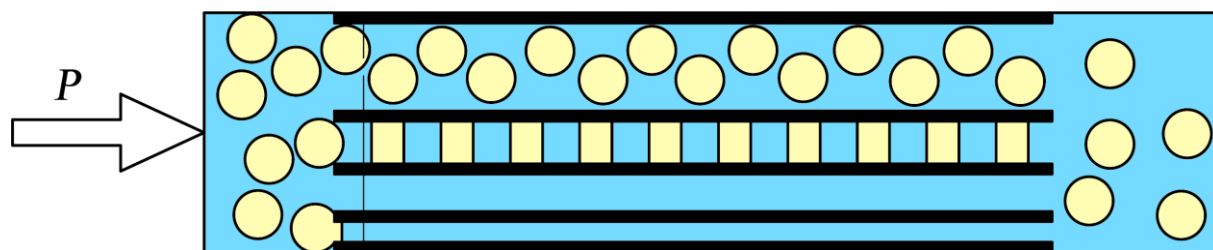
gdzie: d_{zr} jest średnią średnicą ziaren charakterystyczną dla klasy ziarnowej z_{zr} obliczoną na podstawie równania:

$$d_{zrj} = z_{zr \min_j} + \frac{z_{zr \max_j} - z_{zr \min_j}}{2} \quad (55)$$



Rysunek 13 Przepływ ciśnieniowy emulsji przez pojedynczą kapilarę: a) $d_k > d$, b) $d_k \approx d$
 c) $d_k < d$ (na podstawie [85])

Ciśnienie na wlocie do wiązki nie jest stałe, lecz zmienia się podczas procesu, aż do osiągnięcia stanu ustalonego. Obliczenia wykonywane są dla krótkich interwałów, dla których zakłada się, że ciśnienie jest stałe. Znajomość objętości płynu która wpłynęła do układu oraz objętości, która z niego wypłynęła (obliczona na podstawie równań (51), (52) i (53)) podczas trwania danego interwału pozwala na wyznaczenie nowej wartości ciśnienia będącej warunkiem brzegowym dla kolejnego interwału. Podział przepływu przez kapilary na trzy kategorie pozwala również na wyznaczenie objętości wypływającej fazy wodnej oraz fazy olejowej (rys. 14).



Rysunek 14 Przepływ wymuszony przez wiązkę kapilar (na podstawie [85])

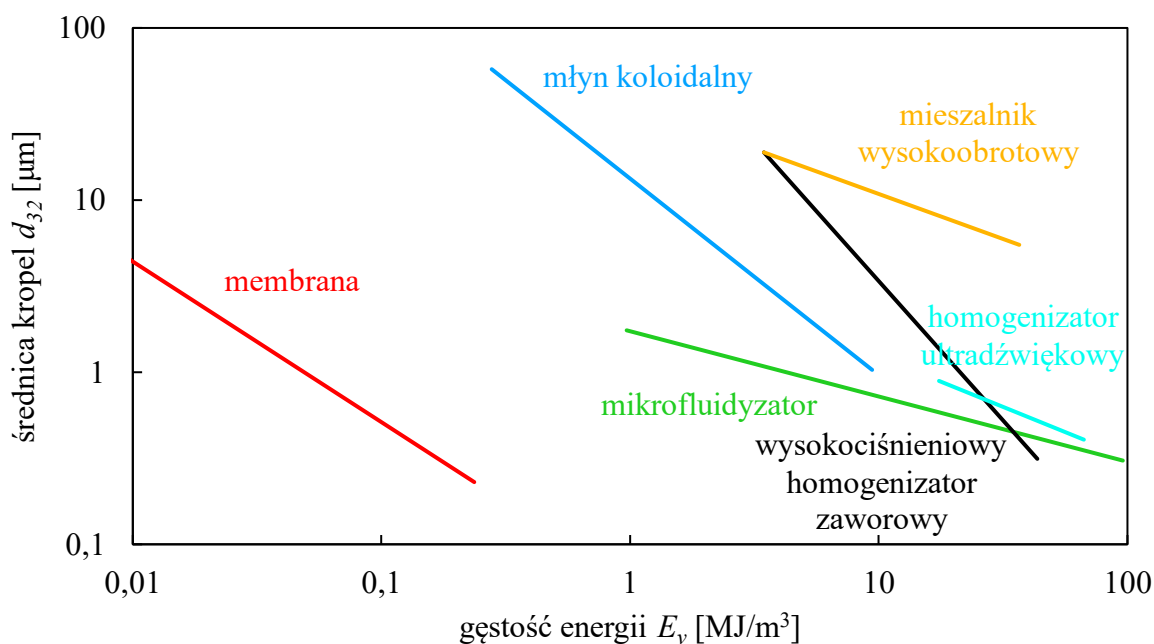
Model zaproponowany przez Błaszczyk i współpracowników [85] uwzględnia stosunek średnicy kropeł fazy rozproszonej do średnicy kapilar d/d_k oraz zmienność siły napędowej wynikającej z pracy pompy, a w konsekwencji zmiany w strukturze emulsji oraz oporu podczas przepływu przez złożę porowate.

4 METODY WYTWARZANIA EMULSJI

Proces przekształcania dwóch oddzielnych, nie mieszających się cieczy w emulsję lub zmniejszania wielkości kropeł w istniejącej emulsji nazywany jest homogenizacją [92]. W przemyśle spożywczym proces ten jest zwykle przeprowadzany przy użyciu urządzeń mechanicznych zwanych homogenizatorami. Wśród wysokoenergetycznych homogenizatorów wyróżnia się m.in. homogenizatory rotor-stator, wysokociśnieniowe, ultradźwiękowe, młyny koloidalne oraz mieszalniki [93]. Porównanie metod homogenizacji zwykle odbywa się na podstawie gęstości energii E_V , czyli całkowitej ilości energii dostarczonej do emulsji podczas procesu homogenizacji. Definiuje się ją jako pobór energii na jednostkę objętości emulsji lub mocy P_o na jednostkę objętościowego natężenia przepływu \dot{V} emulsji [2]:

$$E_V = \frac{P_o}{\dot{V}} = \frac{\Delta P \cdot \dot{V}}{\dot{V}} = \Delta P \quad (56)$$

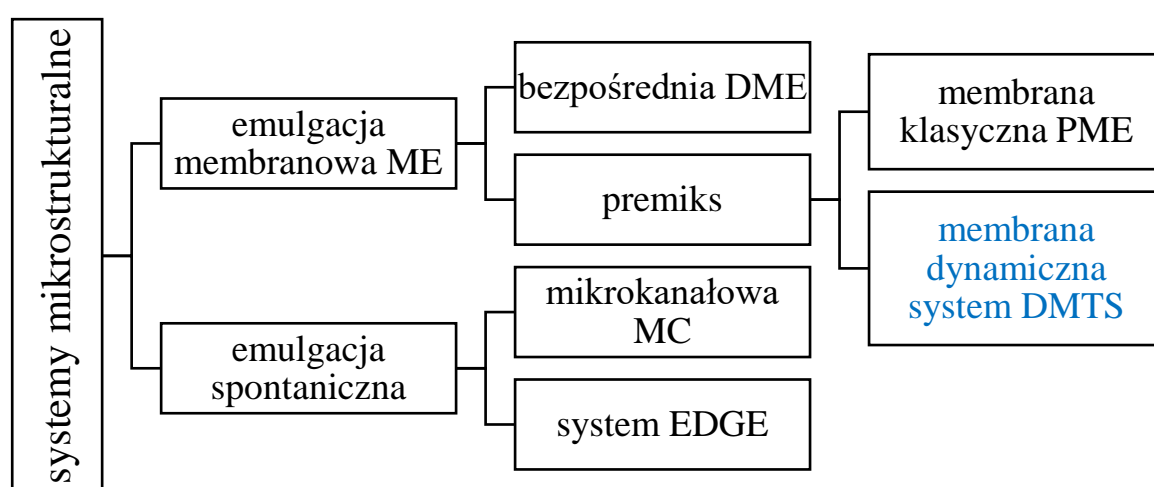
Zakresy gęstości energii oraz uzyskiwane średnice kropeł dla poszczególnych metod homogenizacji przedstawiono na rysunku 15.



Rysunek 15 Porównanie metod homogenizacji (na podstawie [40])

Wybór metody wytwarzania emulsji zależy głównie od lepkości produktów oraz zmian lepkości jakie mogą zajść pod wpływem ścinania. Innymi czynnikami są wrażliwość termiczna oraz to czy po procesie wymagane jest przepompowanie produktu [94]. Mieszalniki wysokoobrotowe stosuje się głównie do bezpośredniej homogenizacji układu otrzymując

kropki o średnicach 2 - 10 μm . Zasada działania młynów koloidalnych opiera się na wytworzeniu wysokiego gradientu prędkości pomiędzy elementem obrotowym i stacjonarnym urządzenia co umożliwia redukcję rozmiarów kropeł emulsji do 1-5 μm . Można je stosować do emulsji o wysokich lepkościach. Homogenizatory wysokociśnieniowe umożliwiają otrzymanie emulsji o rozmiarach kropeł 0,1-2 μm dzięki współdziałaniu intensywnego ścinania, kawitacji oraz burzliwości przepływu. Stosowanie klasycznych metod wytwarzania emulsji wiąże się jednak z pewnymi niedogodnościami np. stosowana ilość energii znacznie przekracza teoretyczną ilość potrzebną do rozpadu kropeł, co prowadzi do nagrzewania produktu, a otrzymane emulsje charakteryzują się szerokim rozkładem wielkości kropeł [95].



Rysunek 16 Systemy mikrostrukturalne do wytwarzania emulsji

Jedną z metod wytwarzania emulsji, pozwalających na większą kontrolę rozmiaru oraz rozkładu wielkości kropeł w porównaniu do metod tradycyjnych, jest wytwarzanie emulsji za pomocą membrany (ang. *membrane emulsification* ME). Wśród metod membranowych wyróżnia się m.in. bezpośrednią emulgację membranową oraz emulgację membranową premiksu. Prócz emulgacji membranowej wśród systemów mikrostrukturalnych (rys 16) wyróżnia się także metody spontanicznej emulgacji takie jak emulgacja mikrokanałowa (ang. *microchannel emulsification* MC) oraz system EDGE (ang. *Edge-based Droplet Generation (EDGE) emulsification*) [96].

Pierwszą membraną użytą do emulgacji membranowej była membrana SPG (Shirasu Porous Glass) [97]. Jest to membrana syntezowana ze szkła typu $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, które zrobione jest z japońskiego pyłu wulkanicznego „Shirasu” [98]. Oprócz membrany SPG w literaturze przedmiotu można znaleźć wyniki badań nad wytwarzaniem emulsji przy użyciu membran ceramicznych, metalowych, polimerowych lub przy użyciu mikrouządzeń

takich jak mikrosita oraz mikrokanały [99]. Dzięki połączeniu metod membranowych z innymi procesami wtórnymi takimi jak polimeryzacja, żelowanie, odparowanie, liofilizacja, krystalizacja itd. możliwe jest wytwarzanie materiałów o różnej strukturze. Metoda emulgacji membranowej oraz mikrokanałowej znalazła szerokie zastosowanie np. do wytwarzania emulsji spożywczych, emulsji wielokrotnych, produktów do smarowania, systemów dostarczania leków, mikrokapsulek, mikronośników czy złożonych zespołów koloidalnych.

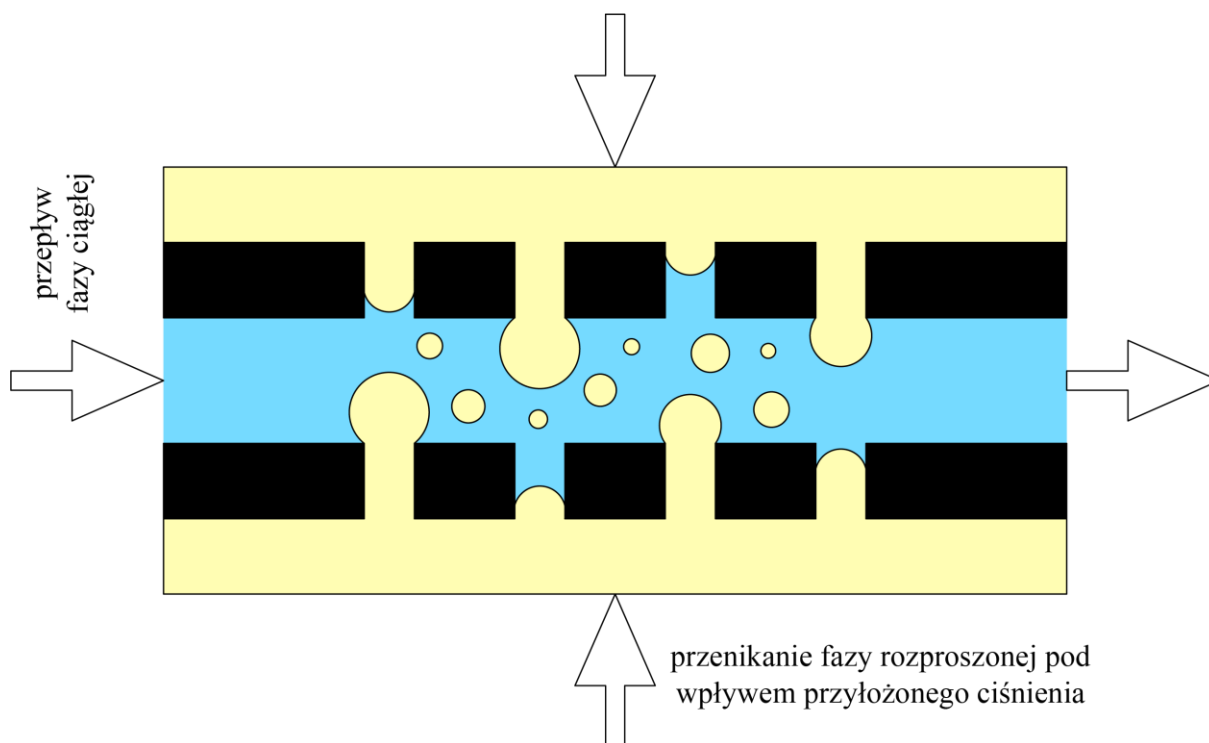
Alternatywą wysokoenergetycznych homogenizatorów są również mieszalniki statyczne [100]. Są to urządzenia mieszające składające się z wielu identycznych elementów instalowanych w rurociągach, kolumnach czy reaktorach. Energia potrzebna do emulgacji wynika ze spadków ciśnienia powstających podczas jednoczesnego przepływu dwóch niemieszających się cieczy przez elementy mieszające. Urządzenia te mogą pracować zarówno w laminarnym, jak i w turbulentnym zakresie przepływu.

4.1 BEZPOŚREDNIA EMULGACJA MEMBRANOWA DME

Bezpośrednia emulgacja membranowa (ang. *direct membrane emulsification* DME), zwana także emulgacją membranową z przepływem krzyżowym (ang. *cross flow membrane emulsification*), została zaproponowana przez Nakashimę i Shimzu [101, 102]. Pierwsze publikacje na ten temat pojawiły się w latach 80. XX wieku w języku japońskim, natomiast po angielsku najstarsze publikacje zostały wydane w 1992 roku [101, 102]. W porównaniu do ówczesnie stosowanych metod wytwarzania emulsji, DME umożliwia łatwą kontrolę wielkości kropeł oraz uzyskiwanie monodispersyjnych emulsji. Należy jednak spełnić 2 podstawowe warunki: membrana musi mieć wąski rozkład wielkości porów oraz nie może być zwilżana przez fazę rozpraszaną. Co więcej, pozorne naprężenie ścinające jest niższe niż w metodach tradycyjnych, ponieważ krople powstają bezpośrednio w wyniku przenikania fazy rozpraszanej przez membranę, a nie poprzez rozpad stosunkowo dużych kropeł w strefie o wysokiej gęstości energii, co umożliwia stosowanie składników emulsji wrażliwych na intensywne ścinanie [98]. Ponadto, emulgacja membranowa wymaga niższych nakładów energetycznych ($10^4 - 10^6 \text{ J/m}^3$) niż konwencjonalne metody mechaniczne ($10^6 - 10^8 \text{ J/m}^3$) [98]. W celu utrzymania stabilności procesu oraz uniknięcia zawady przestrzennej konieczne jest ograniczenie strumienia przepływu przez membranę (zwykle $0,01 - 0,1 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$), co skutkuje niską produktywnością [99, 103, 104]. Z tego powodu bezpośrednia metoda membranowa odpowiednia jest do wytwarzania stosunkowo rozcieńczonych emulsji, zawierających do 30% objętościowych fazy ciągłej. W przypadku membran SPG otrzymuje się emulsje o średniej

średnicy kropeł ok. 1 – 60 μm i RSF w granicach 0,26 – 0,45, natomiast zastosowanie membran ceramicznych skutkuje uzyskaniem emulsji o średnicach kropeł w granicach 0,2 – 100 μm [99].

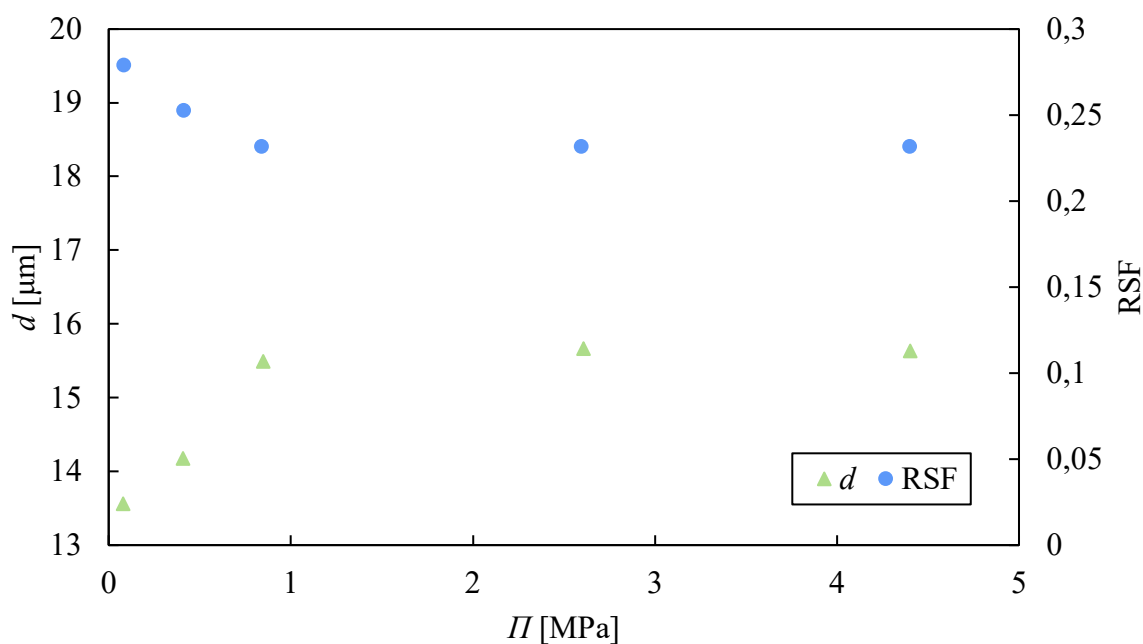
Bezpośrednia emulgacja membranowa polega na wtłaczaniu fazy rozpraszanej do fazy ciągłej przez membranę (rys. 17). Krople emulsji powstają in situ na powierzchni styku membrany z fazą ciągłą. Aby zapewnić równomierne odrywanie się kropeł wymuszany jest przepływ płynu wzdłuż membrany, co zapewnia powstawanie odpowiednich naprężeń ścinających.



Rysunek 17 Zasada działania bezpośredniej emulgacji membranowej (na podstawie [105])

Przepływ fazy ciągłej może być spowodowany mieszaniem, recyrkulacją fazy ciągłej pompą lub ruchem membrany (wibracje lub rotacje) [99]. Wielkość kropeł emulsji można w prosty sposób kontrolować poprzez dobór wielkości porów membrany. Zwykle stosunek średnicy kropeł do średnicy porów jest stały (2 – 10 w przypadku membran SPG, 3 – 50 dla innych rodzajów membran) i zależy od rodzaju membrany oraz warunków procesu [98]. Przed rozpoczęciem procesu bezpośredniej emulgacji, membrana zwilżana jest fazą ciągłą tzn. membrana hydrofilowa jest zwilżana fazą wodną w celu uzyskania emulsji O/W, natomiast membrana hydrofobowa zwilżana jest fazą olejową w celu uzyskania emulsji W/O [98]. Po procesie emulgacji membrana jest czyszczona odpowiednim roztworem tak długo, aż natężenie przepływu czystej wody przez membranę zostanie przywrócone do wartości pierwotnej.

Aby zapewnić optymalne warunki produkcji monodispersyjnych emulsji konieczne jest zapewnienie odpowiedniej relacji pomiędzy powierzchnią membrany, fazą ciągłą, fazą rozproszoną oraz emulgatorami [99]. Przykładowo, w celu wyprodukowania emulsji O/W konieczne jest zastosowanie membrany hydrofilowej. Pozwala to na uniknięcie zwilżania membrany przez fazę rozpraszaną. Co więcej, wybór emulgatora również nie jest bez znaczenia. Nie powinno dochodzić do sytuacji, gdy grupy funkcyjne emulgatora przenoszą ładunek przeciwny do ładunku powierzchni membrany, gdyż mogłoby to prowadzić do zmiany zwilżalności membrany. Zwilżalność membrany można dostosować poprzez pokrycie jej odpowiednią powłoką, np. właściwości hydrofilowe membrany SPG można zmienić na hydrofobowe poprzez pokrycie jej powierzchni żywicą silikonową [106, 107] lub poprzez moczenie w fazie olejowej jednocześnie poddając działaniu ultradźwięków [105]. Można również hydrofobizować powierzchnie membran SPG poprzez silanizację [98, 107]. Zgodnie z doniesieniami Nakashimy i współpracowników [101], wytwarzanie emulsji W/O przy użyciu hydrofobowych membran SPG wymaga zastosowania roztworu chlorku sodu (NaCl) o stężeniu powyżej 2% wagowych jako fazy wodnej aby otrzymać monodispersyjne emulsje [108].

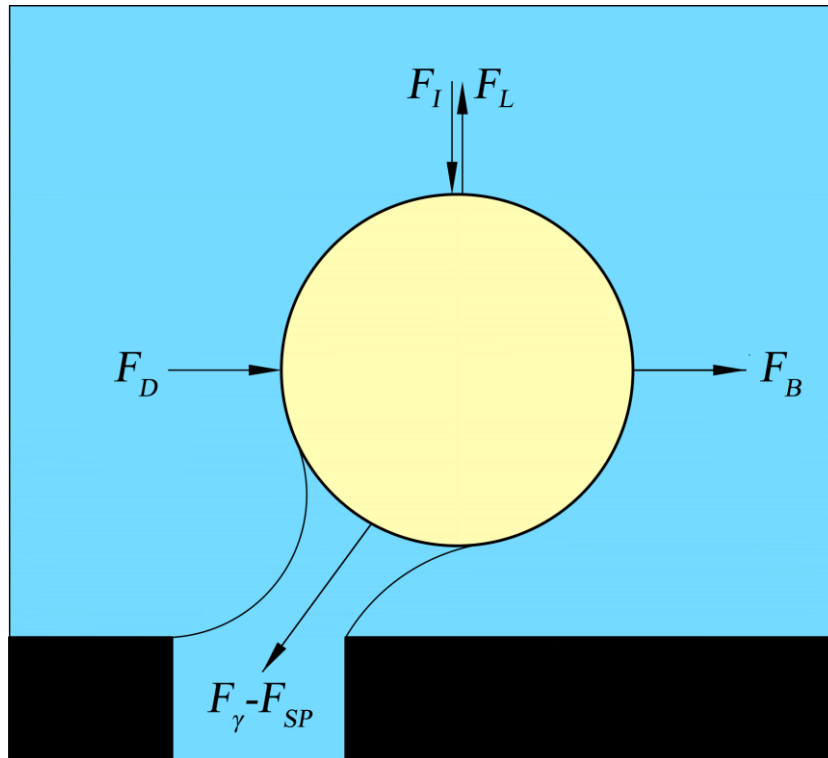


Rysunek 18 Wpływ ciśnienia osmotycznego Π fazy rozproszonej emulsji W/O na średnią średnicę kropli i RSF [107]

Cheng i współpracownicy [107] zbadali wpływ ciśnienia osmotycznego Π na średnice i rozkład wielkości kropli emulsji W/O. Wartość Π wyznaczano z równania:

$$\Pi = \beta_{\pi} c_j RT \quad (57)$$

gdzie c_j to stężenie molowe NaCl wyrażone w kmol/m^3 , R to uniwersalna stała gazowa, natomiast β_{π} to stała wynosząca dla NaCl 2, natomiast T to temperatura. Z badań wynika, że wzrost ciśnienia osmotycznego prowadzi do wzrostu średniej średnicy kropeł oraz do spadku wartości RSF, aż do osiągnięcia pewnej wartości ($\Pi > 0,855 \text{ MPa}$), powyżej której zmienne te stają się niezależne od Π (rys. 18).



Rysunek 19 Siły działające na kroplę podczas bezpośredniej emulgacji membranowej: F_{γ} - siła wynikająca z napięcia międzyfazowego, F_{SP} siła wynikająca z różnicy ciśnień statycznych, F_D siła oporu, F_L dynamiczna siła nośna, F_B - siła wyporu, F_I - siła bezwładności (na podstawie [98])

Podczas procesu bezpośredniej emulgacji membranowej na tworzącą się kroplę działają następujące siły (rysunek 19) [98]:

- siła wynikająca z napięcia międzyfazowego F_{γ} , która reprezentuje efekt adhezji fazy rozproszonej wokół krawędzi wlotów porów,
- siła wynikająca z różnicy ciśnień statycznych F_{SP} ze względu na różnicę ciśnień pomiędzy fazą ciągłą a rozproszoną na powierzchni membrany,
- siła oporu F_D wytworzona w wyniku przepływu fazy ciągłej stycznie do membrany,
- dynamiczna siła nośna F_L powstająca w rezultacie asymetrycznego profilu prędkości fazy ciągłej w pobliżu kropli,

- siła wyporu F_B z powodu różnicy gęstości faz,
- siła bezwładności F_I spowodowana przepływem fazy rozpraszanej przez kanalik membrany.

Ciśnienie transmembranowe ΔP_{tm} jest definiowane jako różnica pomiędzy ciśnieniem fazy rozpraszanej P_d oraz średnim ciśnieniem fazy ciągłej [98]:

$$\Delta P_{tm} = P_d - \frac{P_{c,wlot} + P_{c,wylot}}{2} \quad (58)$$

gdzie $P_{c,wlot}$ i $P_{c,wylot}$ są odpowiednio ciśnieniami fazy ciągłej na wlocie i wylocie z modułu membranowego. Aby oszacować ciśnienie transmembranowe wymagane do przepływu fazy rozpraszanej przez membranę można skorzystać z ciśnienia kapilarnego zakładając, że pory to idealne cylindry:

$$P_{kr} = \frac{4 \cdot \gamma_{ow} \cdot \cos \theta}{d_m} \quad (59)$$

gdzie P_{kr} to ciśnienia krytyczne, θ jest kątem zwilżania między kropelkami fazy rozproszonej a powierzchnią membrany w fazie ciągłej, γ_{ow} jest napięciem na granicy faz olej-woda, natomiast d_m to średnia średnica porów [98]. W rzeczywistości wymagane ΔP_{tm} może być większe niż przewidywane m.in. ze względu na krętość porów czy nieregularne wloty porów na powierzchni membrany [109]. Strumień przepływu fazy rozpraszanej przez membranę jest powiązany z ciśnieniem transmembranowym równaniem Darcy'ego:

$$v_0 = \frac{k \cdot \Delta P_{tm}}{\eta \cdot L} \quad (60)$$

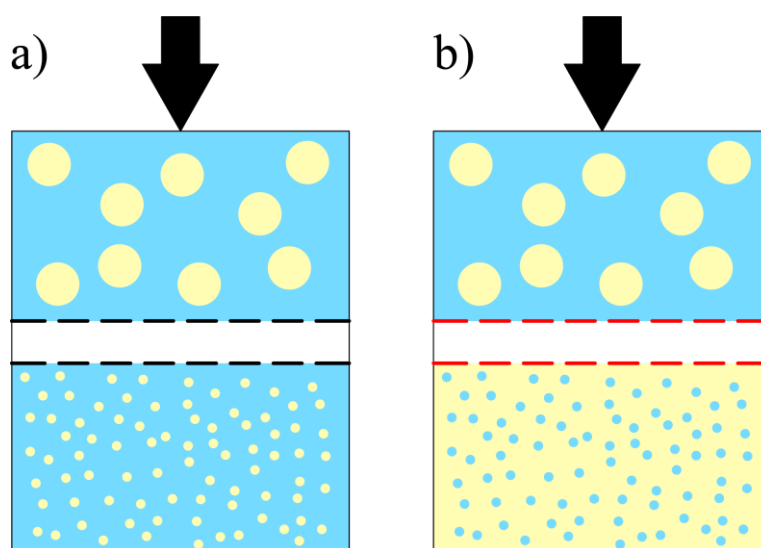
Dla wysokich wartości v_0 średnia średnica kropeł oraz rozkład wielkości kropeł mają tendencję do wzrostu spowodowanego zwiększoną koalescencją kropeł na powierzchni membrany.

4.2 MEMBRANOWA EMULGACJA PREMIKSU PME

W 1996 Suzuki, Shuto i Hagura [110] zaproponowali modyfikację dotychczasowej membranowej metody wytwarzania emulsji tzw. membranową emulgację premiksu (ang. *premix membrane emulsification* PME). Proces wytwarzania emulsji został podzielony na 2 etapy: wytworzenie emulsji wstępnej o stosunkowo dużych kroplach (ang. *premix/coarse emulsion*) poprzez mieszanie faz a następnie tłoczenie jej przez membranę (rys. 20 a). Jeśli membrana jest dobrze zwilżalna przez fazę rozpraszaną oraz zastosowane zostaną odpowiednie emulgatory może dochodzić do inwersji faz – faza ciągła emulsji wstępnej po przetłoczeniu przez membranę staje się fazą rozproszoną emulsji końcowej (ang. *fine emulsion*)

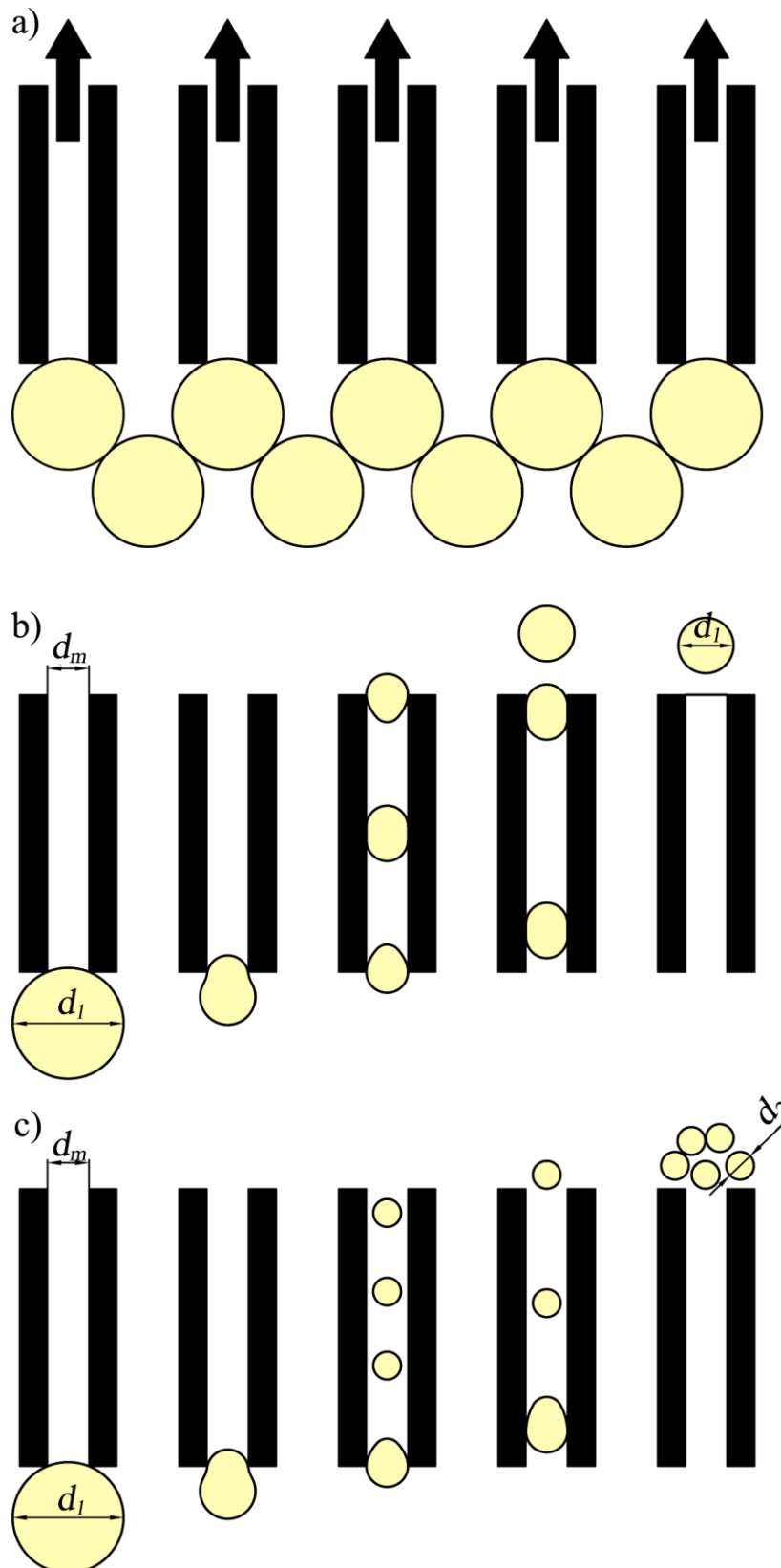
(rys. 20 b) [111]. Dzięki temu można uzyskać stężone emulsje końcowe z rozcieńczonych emulsji wstępnych. Suzuki i współpracownicy [111] dzięki inwersji faz uzyskali emulsje O/W o stężeniu 90% oraz W/O o stężeniu 84% przy użyciu membran PTFE.

W porównaniu do metody bezpośredniej, metoda PME ma szereg zalet [99]: możliwość stosowania wyższych natężeń przepływu (powyżej $1 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$), uzyskiwanie mniejszej średniej średnicy kropeł przy zastosowaniu tej samej membrany i składu emulsji, prostsze stanowisko doświadczalne (brak ruchomych części takich jak pompy, czy mieszalniki do wytwarzania przepływu krzyżowego, z wyjątkiem wytwarzania emulsji wstępnej) oraz prostsza kontrola procesu (ciśnienie i właściwości emulgatora nie są kluczowe jak w przypadku procesu bezpośredniego).



Rysunek 20 Membranowa emulgacja premiksu: bez inwersji faz (a), z inwersją faz (b)

Wadą metody PME jest otrzymywanie emulsji o szerszym rozkładzie wielkości kropeł niż w metodzie bezpośredniej oraz występowanie dużych problemów z blokowaniem porów (ang. *depth fouling*), szczególnie w przypadku zastosowania biopolimerów w roli emulgatora [112]. W celu połączenia zalet obu metod tj. dużej przepustowości i wąskiego rozkładu wielkości kropeł zastosowano wielostopniową emulgację membranową premiksu (ang. *multipass/repeated/multistage premix membrane emulsification*) [113]. W tej metodzie emulsja przetłaczana jest kilkakrotnie przez tą samą membranę, aby osiągnąć dodatkową redukcję rozmiaru kropeł oraz zwiększyć jednorodność rozmiarów. Metoda PME okazała się również być dobrą alternatywą klasycznych metod wytwarzania emulsji (np. wysokociśnieniowych homogenizatorów, młynów koloidalnych itd.) z powodu wąskiego rozkładu wielkości kropeł oraz mniejszego zapotrzebowania na energię [1].



Rysunek 21 Rozpad kropeł w materiale porowatym – retencja kropeł poniżej ciśnienia krytycznego (a), małe wartości naprężeń ścinających ($d_m < d_2 < d_1$) (b), duże wartości naprężeń ścinających ($d_2 < d_m < d_1$) (c) (na podstawie [113])

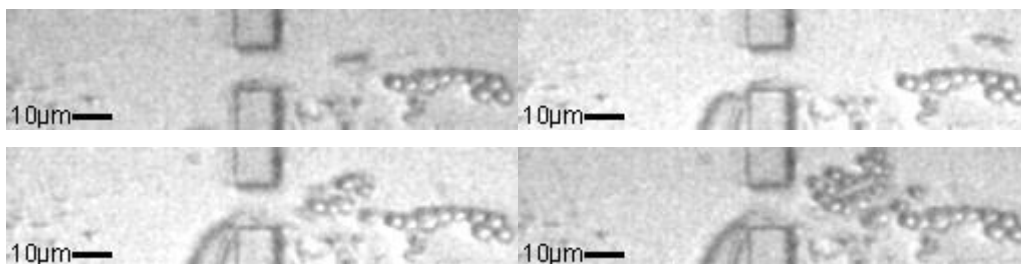
Rozpad kropeł poprzez przepływu emulsji przez membranę możliwy jest, gdy ciśnienie transmembranowe ΔP_{tm} jest wyższe od ciśnienia krytycznego P_{kr} . W przeciwnym wypadku krople o średnicy większej niż średnica porów są zatrzymywane przez membranę (rys 21 a). Na otrzymywaną w wyniku tej operacji wielkość kropeł emulsji d_2 wpływ mają m.in. stosunek średnicy początkowej kropeł do średnicy porów (d_1/d_m) oraz naprężenia ścinające przy ścianie kanalików $\tau_{w,p}$, które można wyznaczyć za pomocą równania:

$$\tau_{w,p} = \frac{8 \cdot \eta \cdot v_0 \cdot \zeta}{\varepsilon \cdot d_m} \quad (61)$$

gdzie η to średnia lepkość emulsji wewnątrz porów, ζ – średni współczynnik krętości porów, ε – średnia porowatość membrany, d_m – średni rozmiar porów, a v_0 – strumień transmembranowy [113]. Jeżeli w procesie stosowane są niskie naprężenia ścinające, średnica kropeł jest większa od średnicy porów ($d_2 > d_m$, rys 21 b). Krople ulegają odkształceniu na wlocie do kanalika, co jest spowodowane tarciem o jego ścianki, po czym na wylocie kropla odzyskuje swój sferyczny kształt. Dzięki zastosowaniu wyższych naprężeń dochodzi do zderzeń kropeł ze sobą oraz ze ściankami pora co pozwala na otrzymanie kropeł o średnicach mniejszych od średnicy porów ($d_2 < d_m$ rys 21 c) [113]. W przypadku, gdy stosunek początkowej średnicy kropeł do średnicy porów $b = d_1/d_m$ jest bliski jedności, ciśnienie krytyczne możemy wyznaczyć z równania:

$$P_{kr} = \frac{\gamma_{ow} \left[2 + \frac{2b^6}{\sqrt{2b^6 - 1}} \cdot \arccos\left(\frac{1}{b^3}\right) - 4b^2 \right]}{b + \sqrt{b^2 - 1}} \quad (62)$$

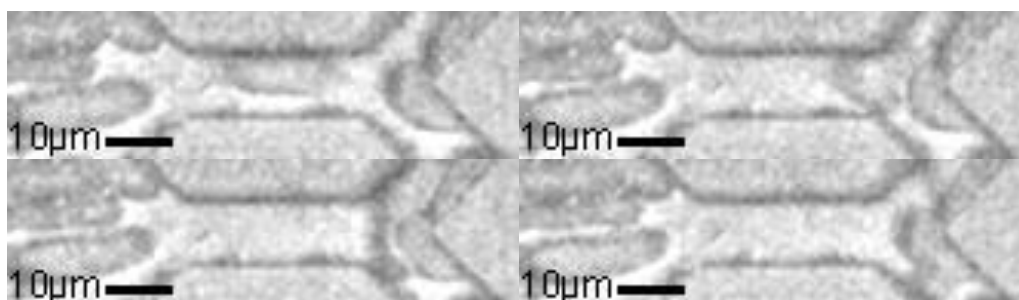
Jeżeli jednak stosunek średnic $b = d_1/d_m \gg 1$ ciśnienie krytyczne jest równe ciśnieniu kapilarnemu (równanie (59)) [113].



Rysunek 22 Oderwanie spowodowane zlokalizowanymi siłami ścinającymi w przewężeniu - kropla poruszająca się z dołu do góry jest rozrywana na małe kropelki przez siły ścinające przepływającej fazy ciągłej [95]

Van der Zwan i współpracownicy [95] przeprowadzili wizualizacje rozpadu kropeł podczas membranowej emulgacji premiksu przy użyciu urządzeń mikroprzepływowych. Z ich

obserwacji wynika, że podczas tego procesu występują trzy kategorie mechanizmów rozpadu kropeł. Pierwszym z nich jest oderwanie spowodowane zlokalizowanymi siłami ścinającymi wywieranymi na kropelkę zbliżającą się do wierzchołka rozgałęzienia kanału lub rozbieżnym przepływem w obu odnogach rozgałęzienia (np. rozgałęzienie w kształcie Y lub T) (rysunek 22 i 23).

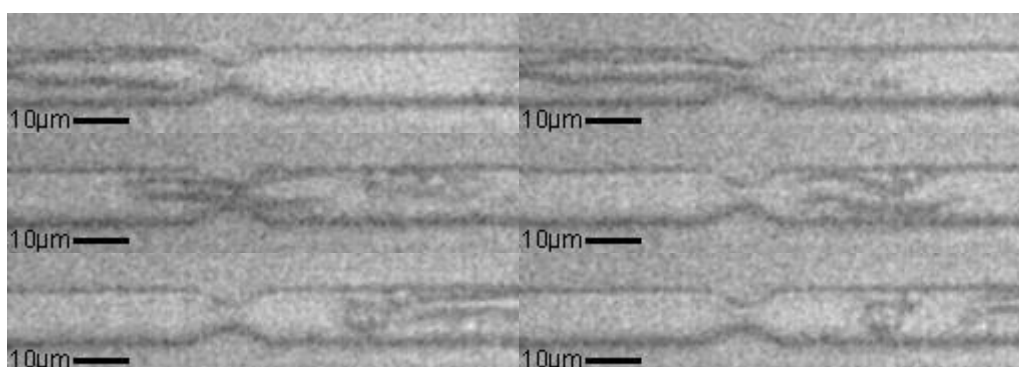


Rysunek 23 Oderwanie spowodowane zlokalizowanymi siłami ścinającymi w rozgałęzieniu Y – kropla porusza się w kanale i rozpada się na dwie mniejsze, każda z nich odpływa innym odgałęzieniem [95]

Link i współpracownicy [114] zaproponowali formułę pozwalającą obliczyć krytyczną liczbę kapilarną rozpadu kropli w złączu T:

$$Ca_{kr} = \alpha \epsilon_0 \left(\frac{1}{\epsilon_0^{2/3}} - 1 \right)^2 \quad (63)$$

gdzie α to bezwymiarowa stała, będąca funkcją ilorazu lepkości dwóch cieczy oraz geometrii kanału, natomiast ϵ_0 jest początkowym rozszerzeniem kropli przed wpływaniem do złącza T, definiowanym jako stosunek jej długości do średnicy.



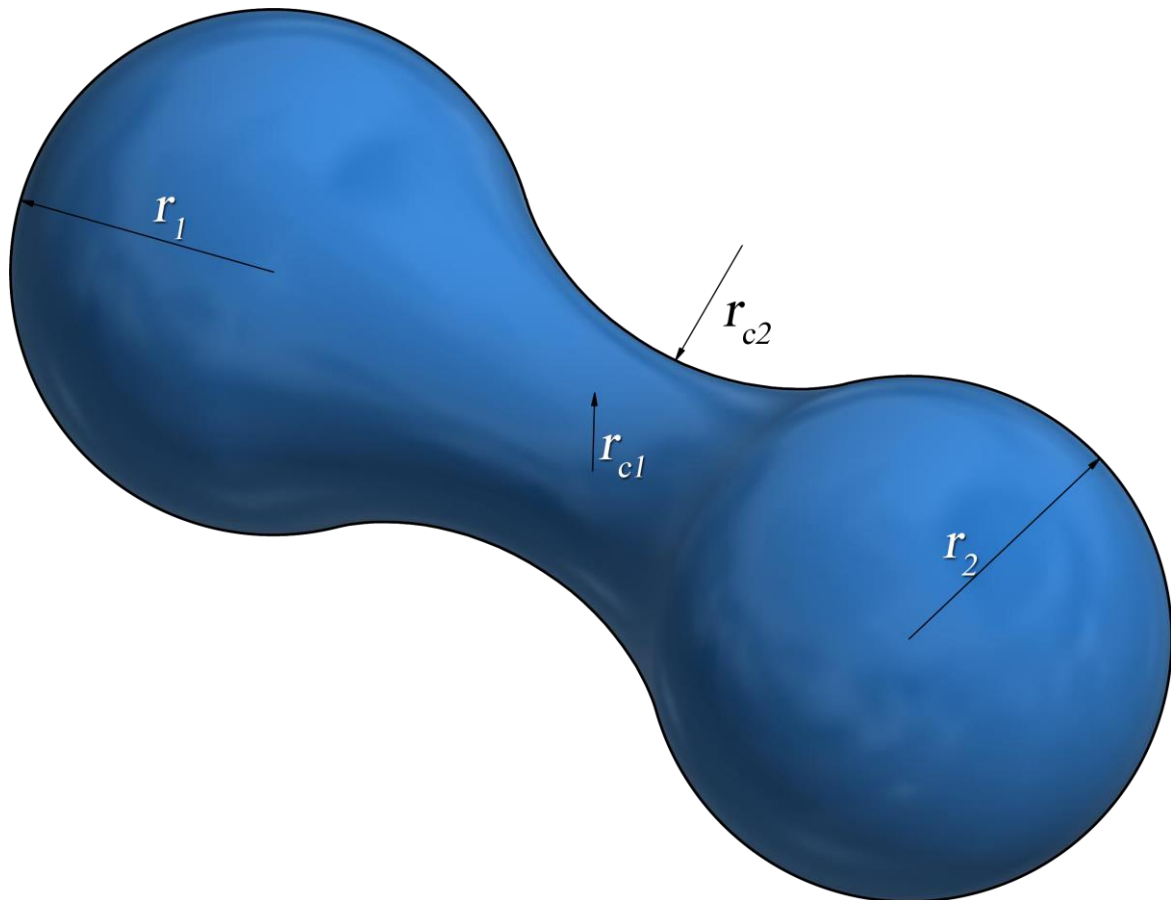
Rysunek 24 Rozpad wynikający z efektów napięcia międzyfazowego - niestabilności Rayleigha – wydłużona, cylindryczna kropla rozpada się na kilka mniejszych [95]

Kolejny mechanizm rozpadu kropli wynika z efektów napięcia międzyfazowego (niestabilności Rayleigha i Laplace'a). Dochodzi do niego, gdy deformacja kropli wynika z geometrii kanału. W przypadku wyższych natężeń przepływu fazy ciągłej (w porównaniu do

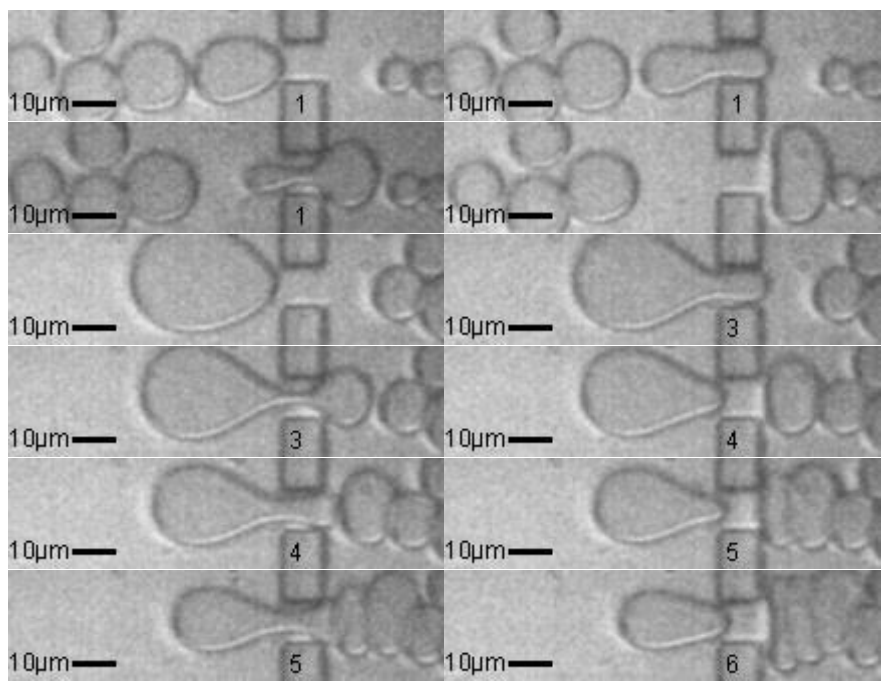
natężenia przepływu fazy rozproszonej) kropla opuszczająca przewężenie pozostaje wydłużona (rys. 24). Cylindryczny kształt narażony jest na niestabilności Rayleigha. W wyniku zmian średnicy cylindra powstają polidispersyjne krople. Gdy natężenie przepływu fazy ciągłej jest niższe (w porównaniu do natężenia przepływu fazy rozproszonej) kropla jest przeciskana przez przewężenie kanału przyjmując wiosłowy kształt (rysunek 25) co prowadzi do wzrostu różnicy w ciśnieniu Laplace'a pomiędzy fazą zdyspergowaną wewnątrz przewężenia (ΔP_{cc}) i fazą zdyspergowaną przed (ΔP_{d1}) i za przewężeniem (ΔP_{d2}). Rozpad może mieć miejsce, kiedy [95]:

$$\left. \begin{aligned} \Delta P_{cc} > \Delta P_{d1} &\Rightarrow \frac{\gamma_{ow}}{r_{c1}} - \frac{\gamma_{ow}}{r_{c2}} > \frac{2\gamma_{ow}}{r_1} \\ \Delta P_{cc} > \Delta P_{d2} &\Rightarrow \frac{\gamma_{ow}}{r_{c1}} - \frac{\gamma_{ow}}{r_{c2}} > \frac{2\gamma_{ow}}{r_2} \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

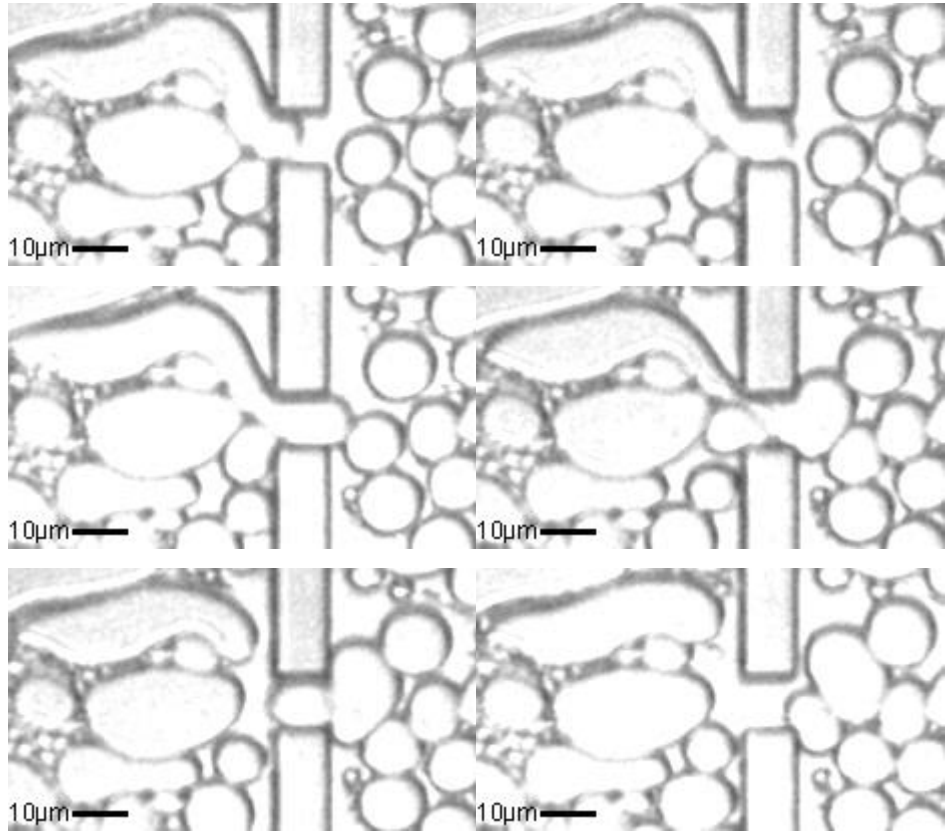
gdzie r_{c1} oraz r_{c2} są promieniami przewężenia kropli, natomiast r_1 i r_2 są promieniami kropel przed i za przewężeniem. Zakładając, że $r_{c2} \gg r_{c1}$ rozpad jest indukowany, gdy $2r_{c1} < r_1$ oraz $2r_{c1} < r_2$. [95] (rysunek 26).



Rysunek 25 Schematyczne przedstawienie kropli o wiosłowym kształcie w przewężeniu pora



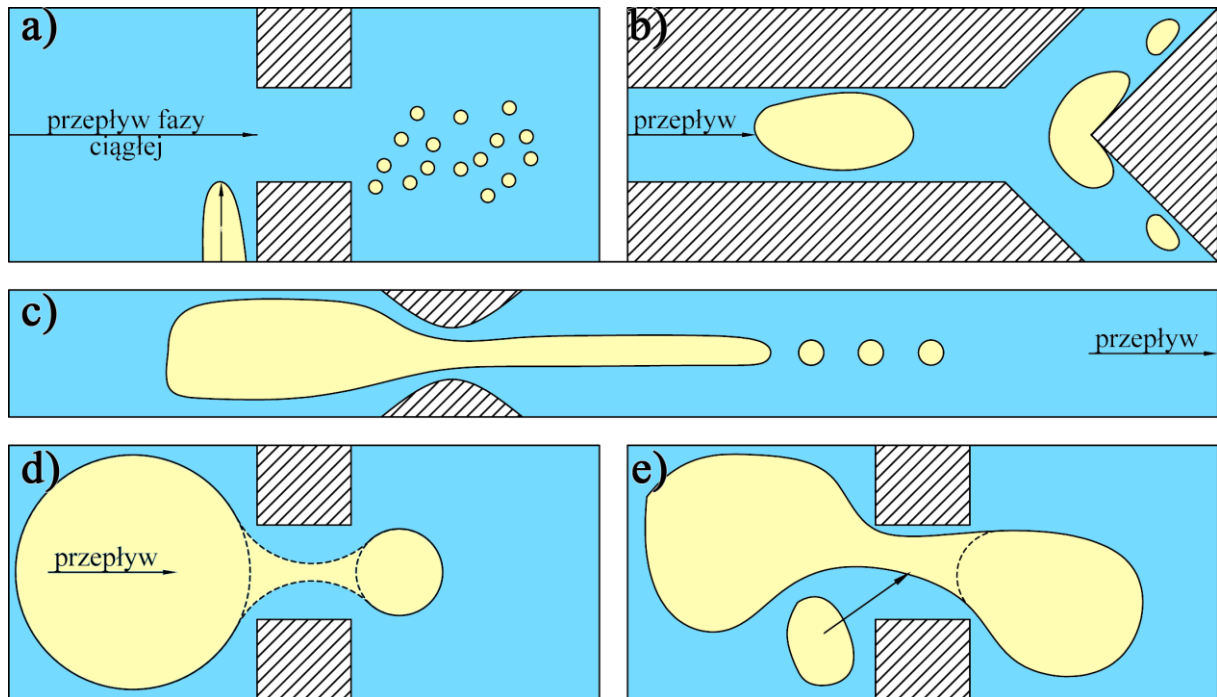
Rysunek 26 Rozpad wynikający z efektów napięcia międzyfazowego - niestabilności Laplace'a: mała kropla (1) nie rozpada się, natomiast duża (3, 4, 5, 6) rozpada się na mniejsze [95]



Rysunek 27 Rozerwanie kropli spowodowane przeszkodą steryczną – mniejsza kropla poruszająca się z dołu rozrywa wydłużoną kroplę zmierną do przewężenia od góry [95]

Ostatnim opisanym mechanizmem przez Van der Zwana i współpracowników [95] jest rozerwanie ze względu na przeszkodę steryczną pomiędzy kroplami (rysunek 27). Wewnątrz

kanalów ułamek objętościowy fazy rozproszonej jest znacznie większy niż w premiksie. Krople znajdują się bardzo blisko siebie przez co dochodzi do oddziaływań między nimi. Zarówno z powodu struktury membrany jak i obecności innych kropli, może dojść do spowolnienia lub nawet unieruchomienia kropli. W takiej sytuacji inna kropla może uderzyć w nieruchomą, wydłużoną kroplę i doprowadzić do jej rozpadu (rys 27). Na rysunku 28 przedstawiono schematycznie wszystkie omówione mechanizmy rozpadu kropli.



Rysunek 28 Mechanizmy rozpadu kropli - oderwanie spowodowane zlokalizowanymi siłami ścinającymi w przewężeniu (a) i w rozgałęzieniu Y (b), rozpad wynikający z efektów napięcia międzyfazowego - niestabilności Rayleigha (c) i Laplace'a (d), rozerwanie kropli spowodowane przeszkodą steryczną (e)

Horning i Fritsching [115] na podstawie badań z wykorzystaniem membran ze spiekanych sferycznych lub niesferycznych cząstek szklanych, wyznaczyli średnicę Sautera kropli emulsji d_{32} oraz współczynnik dyspersji cieczy Γ (iloraz początkowej i końcowej średnicy kropli) jako funkcję liczby Reynoldsa Re_{v5}

$$Re_{v5} = \frac{v_0 \cdot \rho}{(1 - \varepsilon) \cdot a \cdot \eta} \quad (65)$$

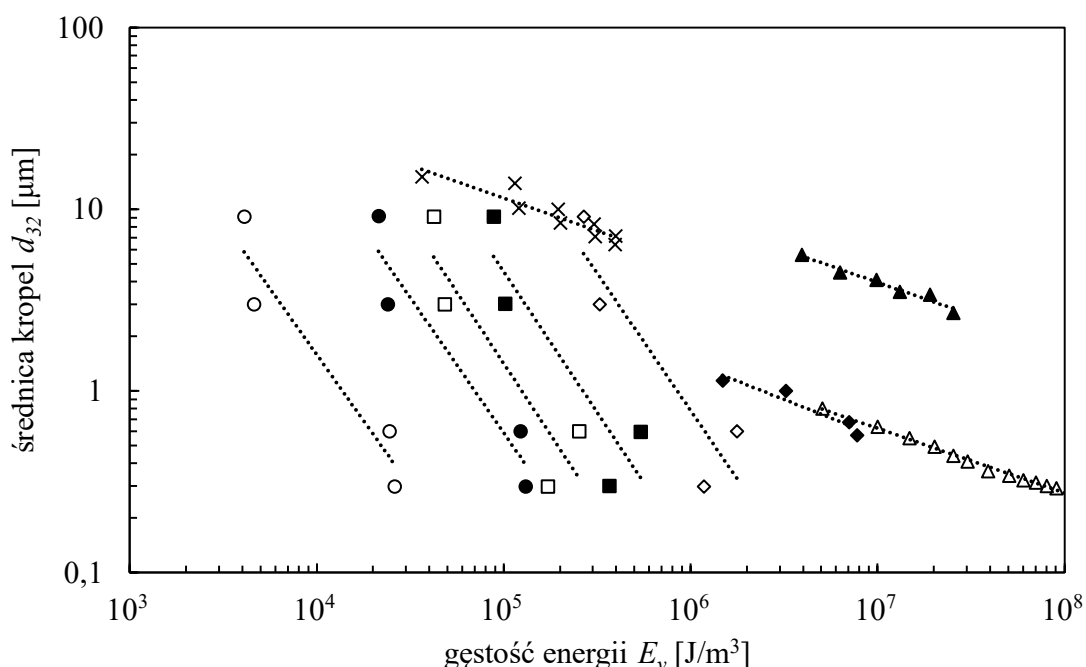
oraz strukturalnych właściwości membrany (tj. mediana średnicy porów $d_{m0,5}$, porowatość ε oraz krętość porów ζ):

$$\Gamma = C_0 \cdot Re_{v5}^{C_a} \cdot d_{m0,5}^{C_b} \cdot \varepsilon^{C_c} \cdot \zeta^{C_d} \quad (66)$$

$$d_{32} = C'_0 \cdot \text{Re}_{v5}^{C_e} \cdot d_{m0,5}^{C_f} \cdot \varepsilon^{C_g} \cdot \zeta^{C_h} \quad (67)$$

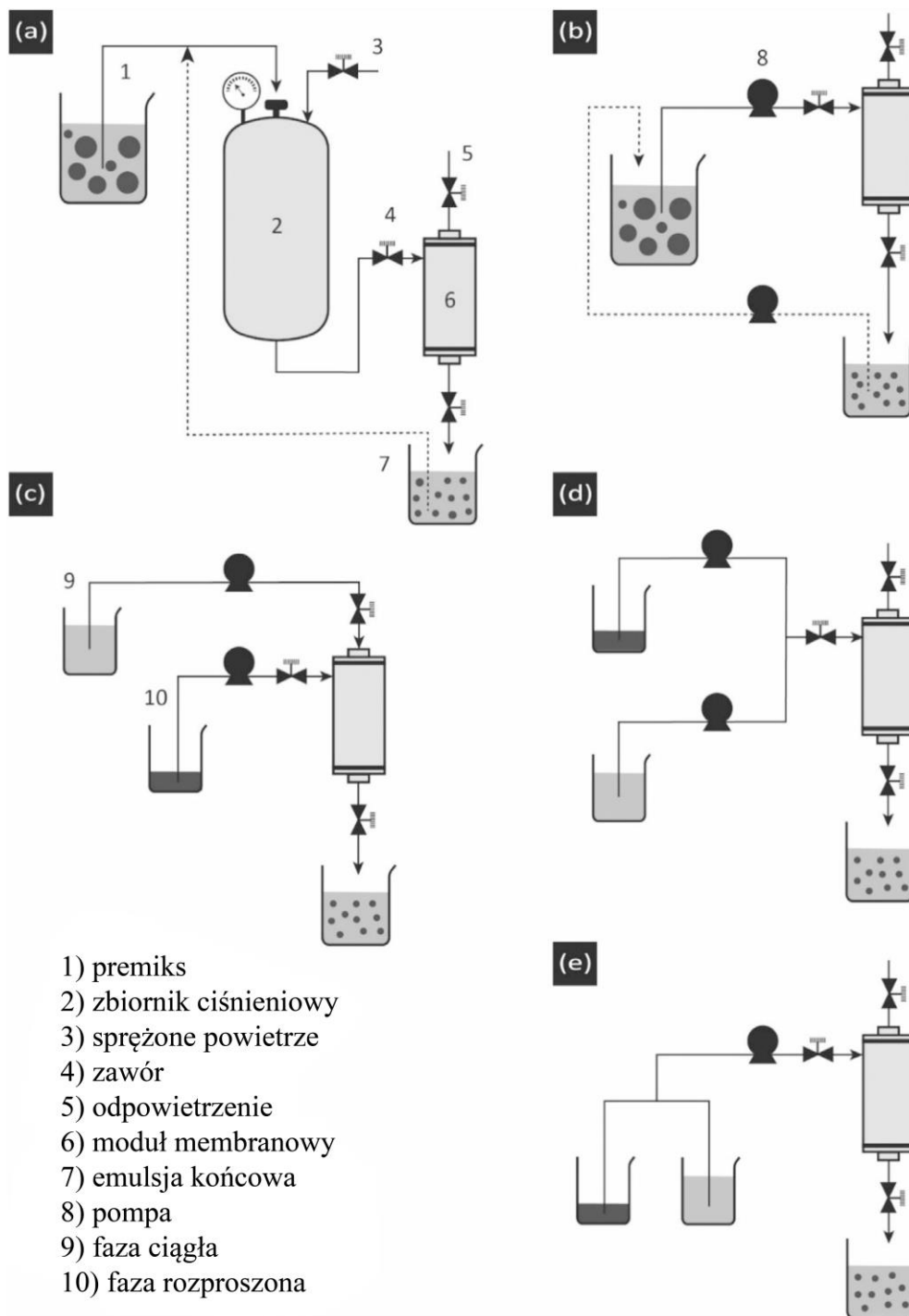
Z badań wynika, że liczba Reynoldsa oraz wielkość porów ma większy wpływ na d_{32} i Γ niż porowatość oraz krętość porów. Wyższa porowatość membrany prowadziła do wyższej dyspersji cieczy, ponieważ dla wszystkich badanych membran rozmiar porów zmniejszał się wraz ze wzrostem porowatości.

Na rysunku 29 przedstawiona została efektywność energetyczna membranowych metod wytwarzania emulsji. Porównano membranową emulgację premiksu z zastosowaniem sit metalowych Stork Veco (prostokątne pory o wymiarach $10 \mu\text{m} \times 405 \mu\text{m}$, porowatość 4%) [1] z bezpośrednią emulgacją membranową z zastosowaniem membrany ceramicznej (rozmiar porów 0,2 i 0,8 μm) [116].



Rysunek 29 Efektywność energetyczna różnych procesów emulgowania: DME [116]: $\phi = 0,01$ (\circ), $\phi = 0,05$ (\bullet), $\phi = 0,1$ (\square), $\phi = 0,2$ (\blacksquare), $\phi = 0,5$ (\diamond), PME [1] $\phi = 0,05$ (\times); homogenizacja wysokociśnieniowa ($\phi = 0,3\%$) [117]: zawór kryzowy (\blacklozenge), homogenizator z płaskim zaworem (\blacktriangle) oraz mikrofluidyzator (\triangle)

Na rysunku 29 umieszczono również dane dla homogenizatorów wysokociśnieniowych [117]. W przypadku wielokrotnego przetłaczania przez membranę ogólna wartość gęstości energii E_V jest sumą gęstości energii dla każdego przetłoczenia [1]. Można zauważyć, że metody membranowe charakteryzują się niższym zapotrzebowaniem energetycznym w porównaniu do metod wysokociśnieniowych. W przypadku zastosowania metody DME uzyskano znacznie niższe średnice kropeł w porównaniu do metody PME dla takiej samej gęstości energii.



Rysunek 30 Schematyczne przedstawienie różnych konstrukcji systemów PME: a) premiks jest wstrzykiwany do modułu membranowego przez zbiornik ciśnieniowy, b) premiks jest wstrzykiwany do modułu membranowego pompą, (c) faza ciągła i rozproszona są wstrzykiwane oddzielnie do modułu za pomocą dwóch pomp, d) i e) faza rozproszona i ciągła są pobierane jednocześnie przez jedną lub dwie pompy, a premiks jest tworzony wewnątrz kanału przed wejściem do modułu membranowego [112]

Na rysunku 30 przedstawiono rozwiązania konstrukcyjne urządzeń stosowanych w metodzie emulgacji membranowej premiks. Typowy system PME składa się ze zbiornika ciśnieniowego i modułu membranowego [112]. Premiks jest poddawany działaniu wysokiego

ciśnienia (w zbiorniku ciśnieniowym lub za pomocą pompy) i przetłaczany przez membranę (rys. 30 a, b) [1, 113, 118]. Proces może być powtórzony poprzez ręczne zawrócenie emulsji do zbiornika ciśnieniowego lub za pomocą pompy recyrkulacyjnej. System PME może pracować zarówno w trybie ciągłym jak i okresowym. Premiks może być przygotowany w innym urządzeniu np. w mieszalniku lub poprzez system DME stosując membranę o znacznie większych porach od tej zastosowanej następnie w systemie PME. Możliwe jest również przygotowanie premiksu wewnątrz modułu, gdy obie fazy emulsji wstrzykiwane są za pomocą oddzielnych króćców (rys 30 c) [119] lub wewnątrz kanału przed wejściem do modułu membranowego (rys 30 d, e) [120].

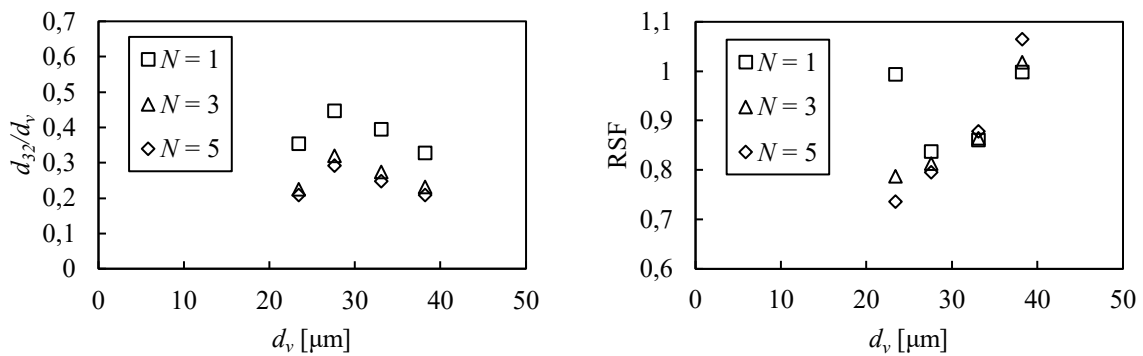
4.3 EMULGACJA PREMIKSU PRZY UŻYCIU MEMBRANY DYNAMICZNEJ DMTS

W 2008 roku Zwan, Schroën i Boom [1] zaproponowali modyfikację membranowej emulgacji premiksu poprzez zastąpienie klasycznej membrany przez tzw. membranę dynamiczną otrzymując system membran dynamicznych o regulowanej wielkości porów (ang. *dynamic membranes of tunable pore size DMTS system*). Technika ta została zaproponowana jako remedium na blokowanie porów, czyli największą wadę metody PME. W tym celu membrana zastąpiona została poprzez złożę porowate usypane na sicie. Zaletą takiego rozwiązania jest prostota czyszczenia wnętrza porów dzięki możliwości rozłożenia złoża na części składowe.

W pierwszych przeprowadzonych badaniach [1] jako złożę porowate zastosowano mikrokulki szklane. Rozmiary porów oraz ich krętość były podobne do tych występujących w klasycznych membranach porowatych. (np. membrany SPG mają średnice porów w przedziale 0,2 – 6,6 μm). Morfologia usypanego złoża była bardzo podobna do morfologii niektórych membran stosowanych w metodzie PME np. membran ceramicznych wytworzonych z warstwy złoża spiekanych cząstek. Mikrokulki szklane zostały zastosowane przez szereg kolejnych badaczy [1–10, 121, 122].

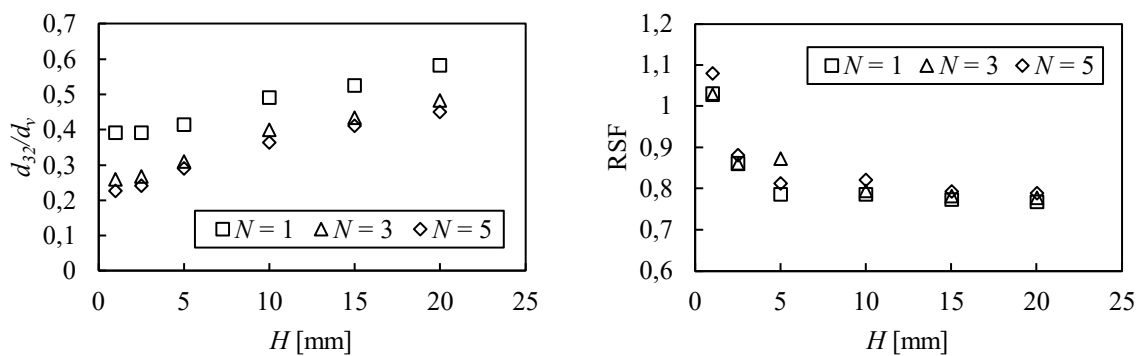
Nazir, Boom i Schroën [2] zbadali wpływ parametrów procesu na właściwości otrzymywanych emulsji O/W. W badaniach użyli oni emulsję wstępną o średnicy kropeł $d_{32} \approx 30 \mu\text{m}$ i $\text{RSF} = 0,9$. Fazą ciągłą była woda z 0,5% v/v dodatkiem emulgatora Tween 20, natomiast fazą olejową stanowiącą 5% objętości emulsji był n-heksadekan. Pierwszą analizowaną zmienną była średnica porów zdefiniowana zgodnie z równaniem (30). Aby określić jej wpływ na parametry emulsji zastosowano mikrokulki o 4 rozmiarach: 55, 65, 78

oraz 90 μm , stałą wysokość złoża wynoszącą 2,5 mm oraz stałe ciśnienie przetłaczania 200 kPa. Uzyskane wyniki przedstawione są na rysunku 31.



Rysunek 31 Wpływ średnicy porów d_v na względną średnicę kropel d_{32}/d_v oraz RSF po N przetłoczeniach przez membranę dynamiczną [2]

Najmniejszą względną średnicę kropel otrzymano dla najdrobniejszego złoża, największą zaś dla złoża 65 μm . Z uzyskanych danych wynika, że rozmiar uzyskanych kropel jest znacznie mniejszy od średnicy porów. Największa redukcja rozmiaru kropel zachodzi do 3 przetłoczenia, kolejne przetłoczenia zmieniają średnice kropel tylko w niewielkim stopniu. Wartość RSF jest rośnie wraz ze wzrostem. Co więcej, w przypadku złożów o mniejszej średnicy RSF spada wraz z kolejnymi przetłoczeniami. W przypadku kulek o większej średnicy kolejne przetłoczenia prowadzą natomiast do niewielkiego wzrostu RSF.

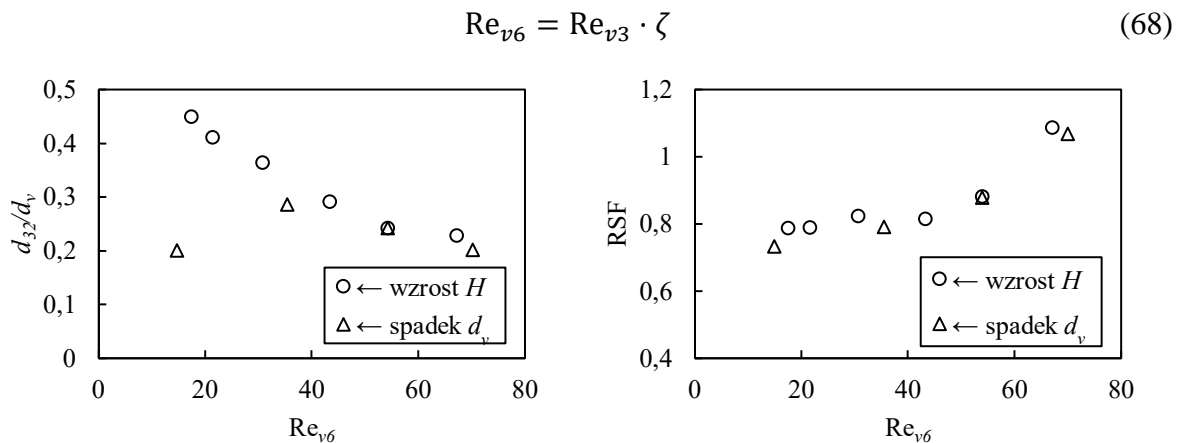


Rysunek 32 Wpływ wysokości złoża H na względną średnicę kropel d_{32}/d_v oraz RSF [2]

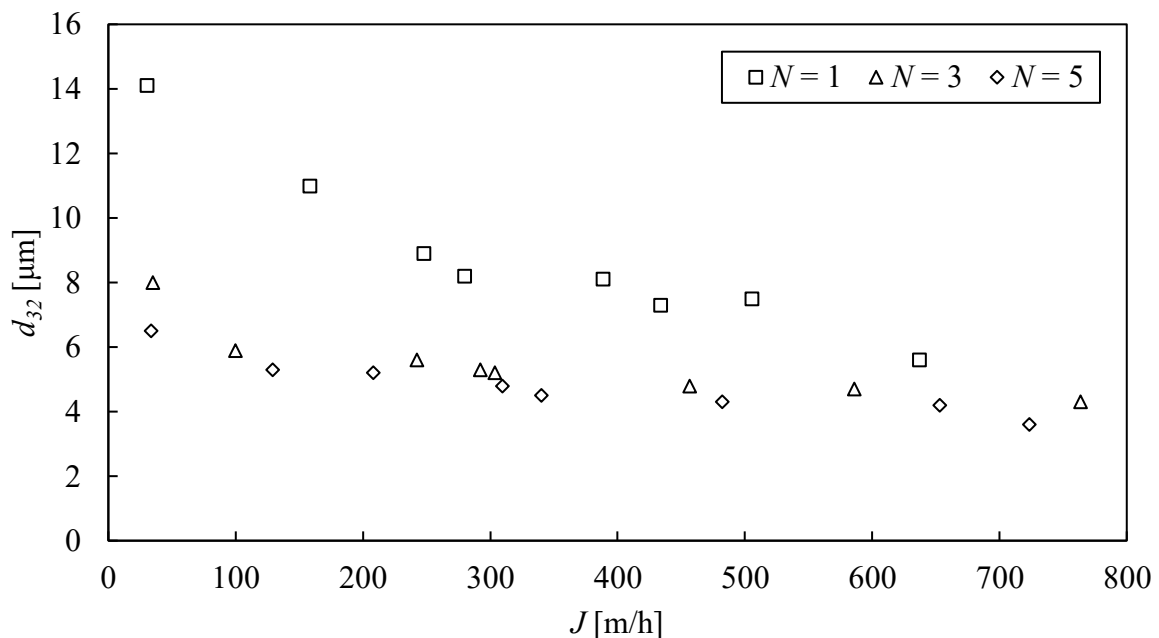
Nazir, Boom i Schroën [2] analizowali również wpływ wysokości złoża na parametry emulsji. W tym celu zastosowali kulki o średnicy 78 μm , stałe ciśnienie przetłaczania 200 kPa, a wysokość złoża zmieniali w zakresie od 1 do 20 mm. Wyniki eksperymentu przedstawiono na rysunku 32. Wraz ze wzrostem wysokości złoża rośnie względna średnica kropel. Może to być związane ze spadkiem prędkości międzyziarnowej, co wpływa na osłabienie sił ścinających

działających na krople, oraz z większym prawdopodobieństwem wzajemnego kontaktu kropeł, co może prowadzić do ich koalescencji. Wartości RSF początkowo spadają wraz ze wzrostem wysokości złoża a następnie stabilizują się na pewnym poziomie.

Powyższe wyniki zestawiono również w funkcji zmodyfikowanej liczby Reynoldsa uwzględniającej krętość porów Re_{v6} (rysunek 33).



Rysunek 33 Względna średnica kropeł d_{32}/d_v oraz RSF w funkcji liczby Reynoldsa Re_{v6} dla zmiennej wielkości porów d_v oraz wysokości złoża H [2]



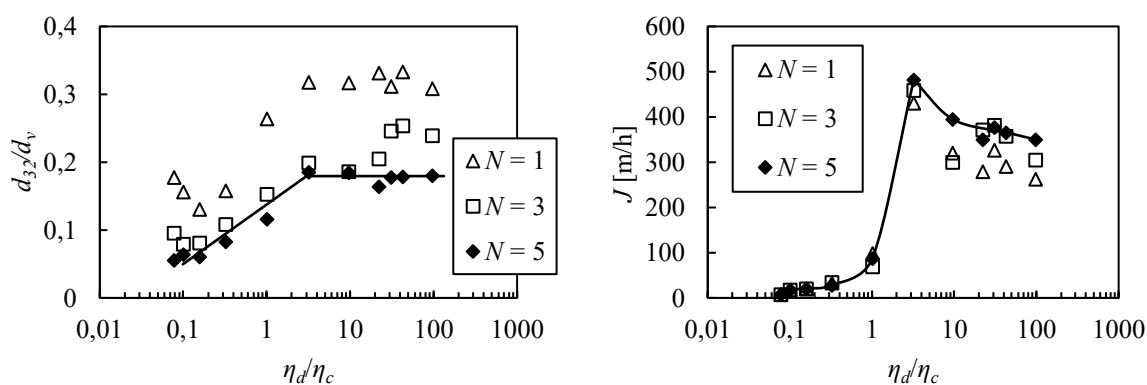
Rysunek 34 Wpływ strumienia transmembranowego na rozmiary kropeł emulsji uzyskane po 1, 3 i 5 przetłoczeniach przez membranę dynamiczną [2]

Zidentyfikowane zostały dwa mechanizmy rozpadu kropeł – dla $Re_{v6} < 40$, gdzie na rozpad kropeł głównie wpływa rozmiar porów i otrzymywane emulsje są bardziej jednorodne, oraz dla

$Re_{v6} > 40$, gdzie rozpad kropeł wywołany jest przez siły bezwładności a emulsje charakteryzuje mniejsza jednorodność.

W przypadku kulek o średnicy 55 μm tworzących złożę o wysokości 2,5 mm autorzy [2] zbadali również wpływ strumienia J ($J = v_0 \cdot \varepsilon$) na rozmiar kropeł poprzez zmianę ciśnienia przetłaczania w zakresie od 50 kPa do 500 kPa. Wyniki zestawiono na rysunku 34. Rozmiar kropeł maleje wraz ze wzrostem strumienia. Osiągnięte wartości strumienia są od około 100 do 1000 razy większe niż w przypadku metody DME. Najniższe wartości RSF otrzymano przy pośrednich wartościach ciśnienia.

W kolejnej pracy zespół badawczy Nazir, Boom i Schroën [3] przedstawił ocenę wpływu składu emulsji na jej parametry. W badaniach zastosowano złożę o wysokości 2,5 mm składające się z mikrokulek szklanych o średnicy 55 μm . Stosowano stałe ciśnienie przetłaczania 300 kPa. Emulsja wstępna miała średnicę kropeł d_{32} wynoszącą około 30 μm . Fazą olejową był n-heksadekan, natomiast fazą wodną była woda z dodatkiem emulgatora. W celu oceny wpływu lepkości emulsji zastosowano dodatki parafiny oraz glikolu polietylenowego, aby zmieniać lepkość odpowiednio fazy olejowej i wodnej. Lepkość otrzymanych emulsji obliczano ze wzoru Taylora (równanie (7)).



Rysunek 35 Względna średnica kropeł d_{32}/d_v , strumień transmembranowy J oraz liczba Reynoldsa Re_{v6} w funkcji względnej lepkości η_d/η_c [3]

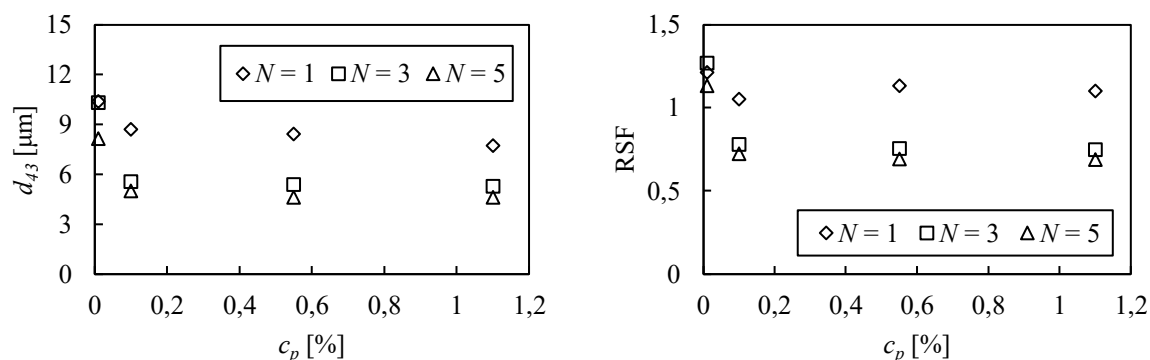
Na rysunku 35 przedstawiono uzyskane przez Nazira, Booma i Schroëna [3] zależności względnej średnicy kropeł d_{32}/d_v , strumienia J oraz liczby Reynoldsa Re_{v6} od względnej lepkości η_d/η_c . Do wartości stosunku $\eta_d/\eta_c = 3$ uzyskano wprost proporcjonalną zależność względnej średnicy kropeł od względnej lepkości. Przy niskim stosunku η_d/η_c krople mogą być efektywnie deformowane przez fazę ciągłą a następnie pękają na mniejsze. Powyżej wartości $\eta_d/\eta_c = 3$ wielkość kropeł staje się niezależna od stosunku lepkości, co sugeruje, że

zmienił się mechanizm formowania kropeł. Krople z powodu swojej wyższej lepkości są bardziej odporne na deformacje i coraz większą rolę zaczyna odgrywać kontakt między powierzchnią mikrokulek a kroplami. Przy względnej lepkości równej 3 osiągnięto maksymalny strumień transmembranowy.

Kolejną analizowaną wielkością w pracach Nazira i współpracowników [3] był udział objętościowy fazy rozproszonej ϕ . W tym przypadku stosowano ciśnienie przetłaczania 300 kPa dla niższych wartości ϕ oraz 500 kPa dla wyższych wartości ϕ (tabela 6). Dla stężonych emulsji ($\phi = 0,6$) osiągnięto niższe wartości strumienia transmembranowego. Może to być wynikiem zwiększonej lokalnej lepkości wewnątrz porów w wyniku jednoczesnego przepływu wielu kropeł wchodzących w interakcję między sobą oraz ze ściankami kanałika. Obniżenie się strumienia dla bardziej skoncentrowanych emulsji może również wynikać z większego zapotrzebowania na energię rozrywającą krople.

Tabela 6 Wielkości kropeł, rozpiętości i strumienie uzyskane dla emulsji o różnym udziale objętościowym fazy rozproszonej [3]

ϕ	P [kPa]	c_p [%]	1. przetłoczenie			3. przetłoczenie			5. przetłoczenie		
			d_{32} [μm]	RSF	J [m/h]	d_{32} [μm]	RSF	J [m/h]	d_{32} [μm]	RSF	J [m/h]
5	300	0,55	8,2	1,2	204	4,3	1,1	310	3,9	0,9	368
15	300	0,55	8,5	1,3	214	4,3	1,1	276	4,1	0,9	309
30	300	0,55	7,2	1,2	173	3,9	1,2	129	3,2	1,1	123
45	500	0,55	7,7	1,2	212	3,6	1,2	257	3,1	1,1	228
60	500	0,55	9,3	1,0	379	5,9	1,5	377	5,3	1,3	360
60	500	1,10	7,5	1,3	226	3,9	1,3	143	2,8	1,1	88



Rysunek 36 Średnica kropeł d_{43} oraz RSF uzyskane dla różnych stężeń c_p emulgatora po N przetłoczeniach [3]

Wpływ stężenia emulgatora na wielkość powstałych kropeł był kolejnym analizowanym czynnikiem przez Nazira i współpracowników [3]. Wyniki tych badań przedstawiono na rysunku 36. Przy niskich stężeniach emulgatora obserwowany jest spadek średnicy kropeł oraz RSF wraz ze wzrostem stężenia, następnie wartość średnicy kropeł stabilizuje się.

Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczone zostały dwa modele empiryczne bazujące na zaproponowanym przez Karbsteina i Schuberta [123] podejściu gęstości energii, pierwszy dla kilkukrotnego przetłaczania przez membranę dynamiczną [1]:

$$d_{32} = \alpha_{KS} \cdot E_V^{-\beta_{KS}} \cdot N^{\gamma_{KS}} \quad (69)$$

oraz drugi korelujący rozmiar kropeł z rozmiarem porów, parametrami procesu oraz ilorazem lepkości [3]:

$$\frac{d_{32}}{d_v} = \alpha_{KS} \cdot E_V^{-\beta_{KS}} \cdot \left(\frac{H}{D}\right)^{\xi_{KS}} \cdot \left(\frac{\eta_d}{\eta_c}\right)^{\zeta_{KS}} \quad (70)$$

gdzie d_{32} jest średnicą Sautera kropeł emulsji, H/D jest ilorazem wysokości i średnicy złoża porowatego, N – ilością przetłoczeń przez membranę, natomiast α_{KS} , β_{KS} , γ_{KS} , ξ_{KS} i ζ_{KS} są parametrami, których wartość zależy od rodzaju membrany dynamicznej.

Jak dotąd system DMTS był zastosowany jako metoda homogenizacji emulsji O/W [1–3], enkapsulacji oleju cytrynowego [4] oraz polifenoli [5], wytwarzania mikrokapsulek polilaktydowych [6], emulsji O/W stabilizowanych przez białka roślin strączkowych [7] oraz białka insektów [8], podwójnych emulsji spożywczych [9] a także emulsji W/O/W stabilizowanych przez białka insektów [10] (membrana wykorzystywana jest tylko w 2 etapie procesu). Nie znaleziono w literaturze informacji na temat hydrofobowych membran dynamicznych oraz zastosowania do ich budowy cząstek o kształcie innym niż kuliste. Jak do tej pory nie podjęto próby wykorzystania membran dynamicznych do wytwarzania emulsji W/O.

4.4 MIESZALNIKI STATYCZNE Z WYPEŁNIENIEM USYPOWYM PBM

Baumann i współpracownicy [100] rozpatrywali przewód wypełniony przez złożo porowate jako szczególny przypadek mieszalnika statycznego (ang. *packed-bed mixer* PBM). Jednym z parametrów, które ma największe znaczenie podczas formowania się emulsji w mieszalniku statycznym jest spadek ciśnienia ΔP przy danym natężeniu przepływu. Wyniki badań nad spadkami ciśnienia są przedstawiane w postaci równania korelacyjnego:

$$Ne_v = \frac{b_1}{Re_{v3}} + \frac{b_2}{Re_{v3}^{b_4}} + b_3 \quad (71)$$

gdzie Ne_v to zmodyfikowana liczba Newtona definiowana jako

$$Ne_v = \frac{\Delta P \cdot \varepsilon^2}{\rho \cdot v_0^2} \cdot \frac{d_v}{H} \quad (72)$$

natomiast b_1, b_2, b_3 i b_4 to stałe. Składniki sumy odpowiadają trzem zakresom przepływu: laminarnemu ($Ne_v = b_1/Re_{v3}$), przejściowemu ($Ne_v = b_2/Re_{v3}^{b_4}$) oraz burzliwemu ($Ne_v = b_3$). Kolejnym rozpatrywanym parametrem jest rozmiar kropeł d . Middleman [124] zaproponował równanie pozwalające przewidzieć największą średnicę stabilnych kropeł d_{max} , które po wprowadzeniu średnicy hydraulicznej d_v oraz prędkości międzyziarnowej v ma następująca postać [100]:

$$\frac{d_{max}}{d_v} \propto We_v^{-0,6} Ne_v^{-0,4} \quad (73)$$

gdzie We_v to zmodyfikowana liczba Webera:

$$We_v = \frac{\rho_c \cdot v_0^2 \cdot d_v}{\varepsilon^2 \cdot \gamma_{OW}} \quad (74)$$

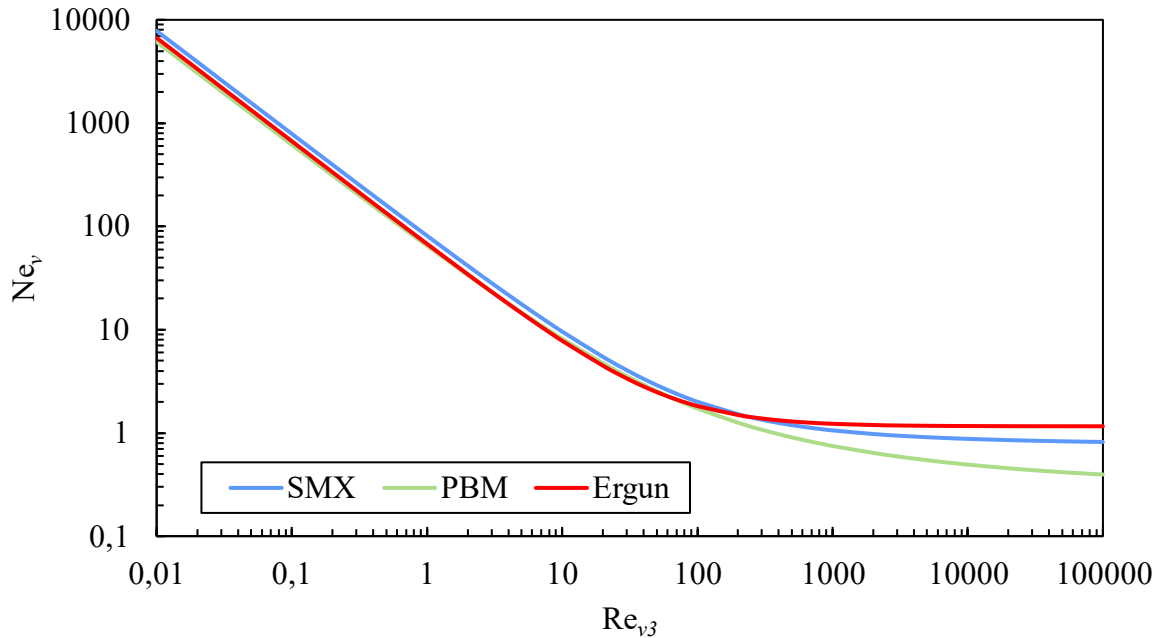
Ze względu na to, że pomiędzy maksymalną średnicą stabilnych kropeł d_{max} a średnicą Sautera d_{32} występuje prosta proporcjonalność, do równania (73) można wprowadzić d_{32} [125].

Baumann i współpracownicy [100] przeprowadzili badania eksperymentalne na podstawie których wyznaczyli charakterystykę mieszalnika PBM. Emulsje wytwarzane były poprzez przetłaczanie premiksu O/W przez mieszalnik statyczny składający się z warstwy złoża mikrokulek szklanych o średnicach 450 μm , 900 μm oraz 1500 μm . Uzyskano następujące równanie:

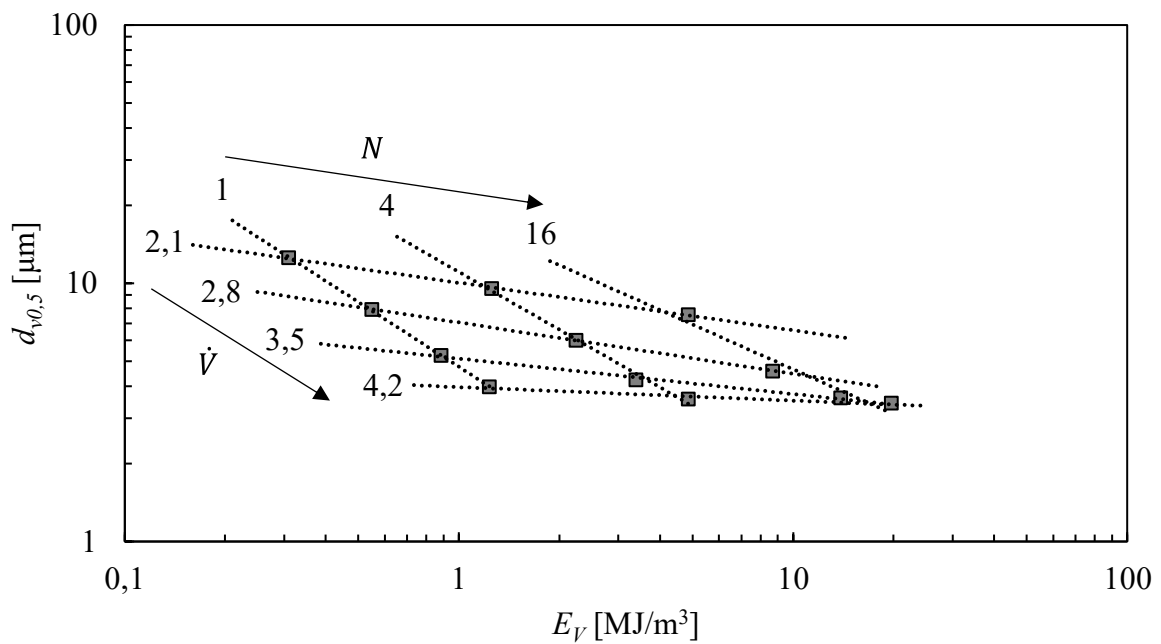
$$Ne_v = \frac{61,1}{Re_{v3}} + \frac{3,72}{Re_{v3}^{1/3}} + 0,315 \quad (75)$$

Na rysunku 37 porównano charakterystykę mocy mieszalnika PBM z charakterystyką mocy mieszalnika SMX oraz zaadoptowanym równaniem Erguna (39). Można zauważyć, że w całym zakresie liczb Reynoldsa Re_{v3} , uzyskiwana liczba Newtona Ne_v dla PBM jest niższa niż wynikająca z równania Erguna oraz SMX. W zakresie laminarnym różnice te są niewielkie, natomiast wraz ze wzrostem liczby Reynoldsa zwiększają się. Na rysunku 38 przedstawiono zależność mediany średnic kropeł $d_{v0,5}$ od gęstości energii E_V dla mieszalnika PBM uzyskaną przez Baumanna i współpracowników [100]. Obrazuje on wpływ natężenia przepływu \dot{V} oraz

liczby przetłoczeń N . Mediana średnic kropeł maleje wraz ze wzrostem natężenia przepływu oraz liczby przetłoczeń. Podobny wpływ na wielkość kropeł ma wydłużenie mieszalnika jak i zwiększenie ilości przetłoczeń, ponieważ oba te czynniki wydłużają czas przebywania emulsji w mieszalniku statycznym.



Rysunek 37 Porównanie charakterystyki mocy dla mieszalnika statycznego PBM, mieszalnika statycznego SMX z równaniem Erguna (39) (na podstawie [100])



Rysunek 38 Mediana średnic kropeł $d_{v,0.5}$ w funkcji gęstości energii E_V dla PBM [100]

Większy wpływ na wielkość kropeł emulsji ma ilość dostarczonej energii w porównaniu do czasu przebywania.

Baumann i współpracownicy [100] zaproponowali następujące równanie korelacyjne pozwalające wyznaczyć medianę średnic kropeł $d_{v0,5}$:

$$\frac{d_{v0,5}}{d_v} = A_{PBM} \cdot We_v^{B_{PBM}} \cdot Ne_v^{C_{PBM}} \cdot \left(\frac{H_e}{D}\right)^{E_{PBM}} \quad (76)$$

H_e jest to długość ekwiwalentna złoża porowatego obliczana jako suma wysokości H :

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_j \quad (77)$$

natomiast A_{PBM} , B_{PBM} , C_{PBM} i E_{PBM} to stałe, która dla mieszalnika PBM przyjmują następujące wartości:

$$\frac{d_{v0,5}}{d_v} = 4,9 \cdot We_v^{-0,75} \cdot Ne_v^{-0,5} \cdot \left(\frac{H_e}{D}\right)^{-0,18} \quad (78)$$

5 PODSUMOWANIE CZĘŚCI LITERATUROWEJ I HIPOTEZY BADAWCZE

Wysokoenergetyczne metody wytwarzania emulsji, takie jak homogenizatory wysokociśnieniowe czy młyny koloidalne, nie zawsze są odpowiednimi metodami wytwarzania emulsji, np. w przypadku substancji wrażliwych termicznie. Wśród stosunkowo nowych, niskoenergetycznych metod wytwarzania emulsji można wyróżnić emulgację membranową premiksu z wykorzystaniem membrany dynamicznej [1]. Dzięki zastąpieniu klasycznej membrany przez złożę usypowe możliwe jest łatwe czyszczenie wnętrza porów, co jest szczególnie przydatne w przypadku zastosowania biopolimerów w roli emulgatora [112]. Wydajność procesu jest zadawalająca, a otrzymywane emulsje charakteryzują się satysfakcjonującą jednorodnością [2, 3]. Membrana dynamiczna została z powodzeniem zastosowana jako metoda homogenizacji emulsji O/W [1–3], enkapsulacji oleju cytrynowego [4] oraz polifenoli [5], wytwarzania mikrokapsulek polilaktydowych [6], emulsji O/W stabilizowanych przez białka roślin strączkowych [7] oraz białka insektów [8], podwójnych emulsji spożywczych [9], a także emulsji W/O/W stabilizowanych przez białka insektów [10] (membrana wykorzystywana jest tylko w 2. etapie procesu). Nie znaleziono natomiast informacji na temat zastosowania hydrofobowych membran dynamicznych, zastosowania cząstek o kształcie innym niż kuliste oraz wytwarzania emulsji W/O. Wydaje się również koniecznym zaprojektowanie nowego rozwiązania urządzenia do emulgacji z użyciem membrany dynamicznej, którego konstrukcja wyeliminuje konieczność stosowania osobnych urządzeń do przeprowadzania kolejnych etapów procesu emulgacji. W oparciu o przeprowadzone studia literaturowe sformułowano następujące hipotezy badawcze:

- zastosowanie hydrofobowej membrany dynamicznej pozwoli na uzyskanie emulsji typu woda w oleju,
- zastosowanie cząstek o kształcie innym niż kulisty może poprawić wydajności procesu i/lub parametrów uzyskiwanej emulsji końcowej,
- opracowanie urządzenia pozwalającego prowadzić jednocześnie proces wytwarzania premiksu oraz jego homogenizacji za pomocą membrany dynamicznej może ułatwić wytwarzanie emulsji o określonej średnicy kropeł oraz zniwelować wpływ sedymentacji lub śmietankowania emulsji na proces emulgacji membranowej,
- ilość koniecznych do wykonania przetłoczeń podczas prowadzenia wielokrotnej emulgacji membranowej może mieć związek ze średnicą kropeł premiksu.

6 CEL PRACY

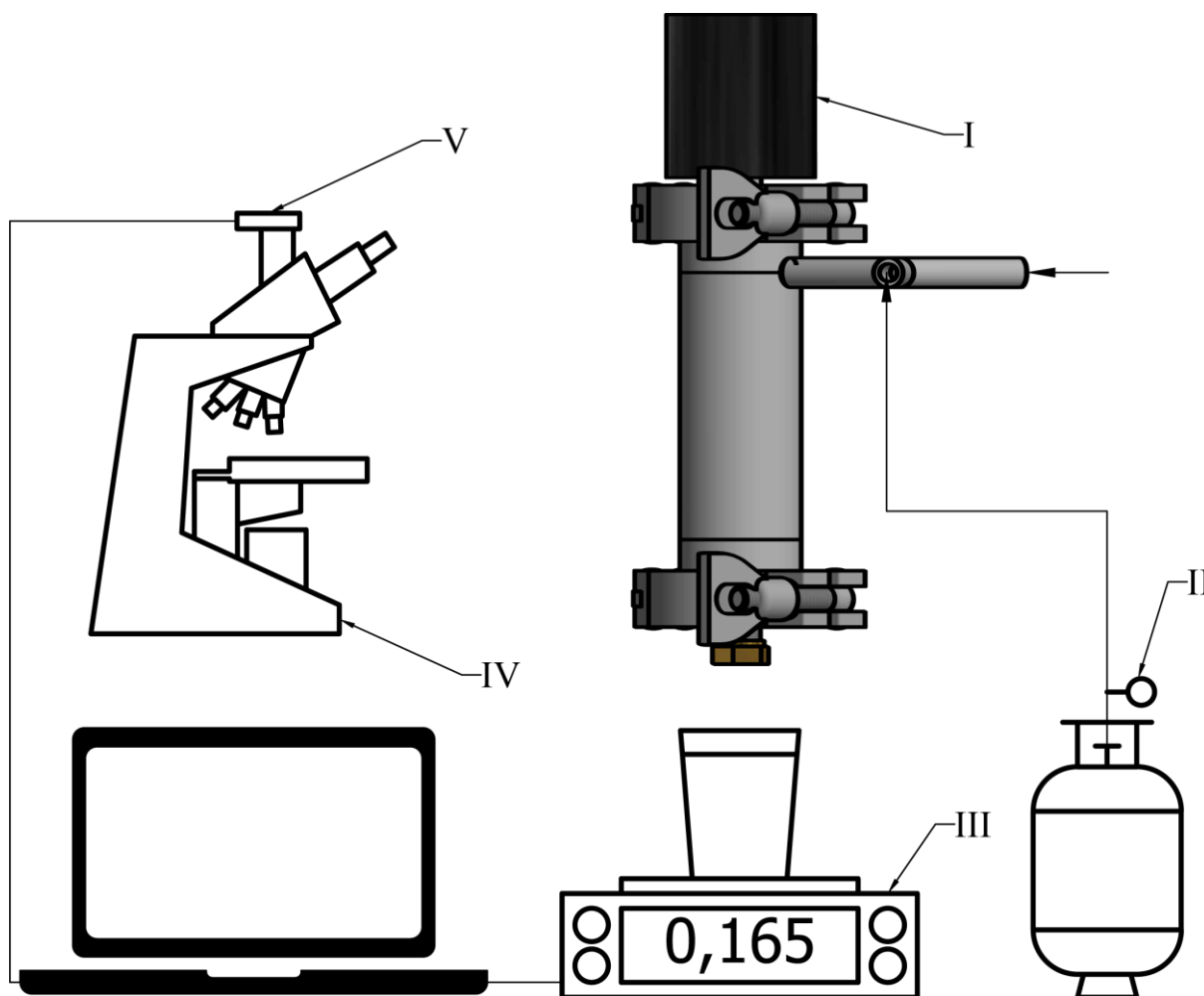
W oparciu o przeprowadzone studia literaturowe oraz analizę rozwiązań konstrukcyjnych urządzeń do wytwarzania emulsji metodą emulgacji membranowej premiksu ustalono, że celem prowadzonych badań w zakresie wytwarzania emulsji O/W i W/O przy użyciu membran dynamicznych będzie:

- projekt i budowa nowego rozwiązania konstrukcyjnego aparatu do wytwarzania emulsji z zastosowaniem membran dynamicznych,
- ustalenie najkorzystniejszych warunków prowadzenia procesu wytwarzania emulsji w zbudowanym urządzeniu (czas mieszania premiksu oraz prędkość przepływu, która wynika z parametrów membrany oraz zastosowanego ciśnienia przetłaczania),
- użycie do budowy membran dynamicznych cząstek o nieregularnym kształcie,
- użycie do budowy membran dynamicznych cząstek o zróżnicowanej zwilżalności powierzchni,
- ocena możliwości wykorzystania membran dynamicznych do wytwarzania emulsji W/O,
- ustalenie wpływu lepkości fazy ciągłej, udziału objętościowego fazy wewnętrznej oraz stężenia i rodzaju emulgatora na proces wytwarzania emulsji przy użyciu opracowanych membran dynamicznych.

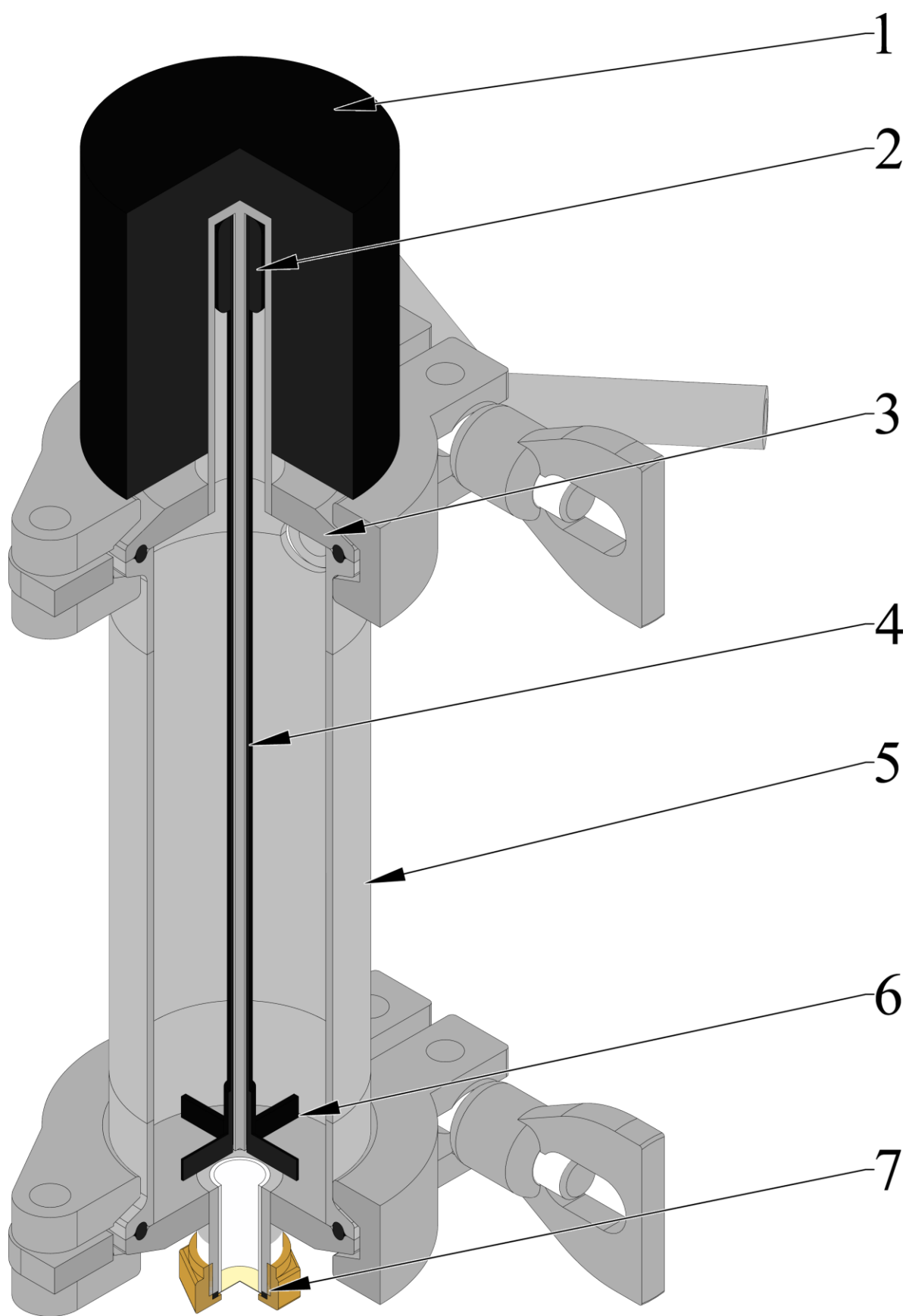
7 MATERIAŁY I METODY

7.1 STANOWISKO BADAWCZE I APARATURA

Na potrzeby przeprowadzenia badań eksperymentalnych zaprojektowane i zbudowane zostało stanowisko badawcze przedstawione na rysunku 39. Głównym elementem stanowiska był mieszalnik ciśnieniowy (I), którego przekrój przedstawiono na rysunku 40. Zbiornik ciśnieniowy wykonany został ze stali nierdzewnej. Płaskie dennice zbiornika przymocowane były za pomocą złączy Tri-Clamp co umożliwiało szybkie zamykanie i otwieranie jak i zapewniało szczelność. Aby wytworzyć emulsje do zbiornika ciśnieniowego (5) wprowadzane były składniki układu. Silnik Aquael FAN Plus (1) wytwarzał wirujące pole magnetyczne, które powodowało ruch obrotowy magnesu (2) umieszczonego na wale mieszadła (4). Dzięki temu wymuszany był obrót turbiny w zbiorniku ciśnieniowym.



Rysunek 39 Schemat stanowiska badawczego
I – mieszalnik ciśnieniowy, II – manometr, III – waga, IV – mikroskop, V – kamera



Rysunek 40 Przekrój przez mieszalnik ciśnieniowy stanowiska badawczego – 1 – silnik, 2 – magnes, 3 – króciec wlotowy, 4 – wał, 5 – zbiornik ciśnieniowy, 6 – mieszadło, 7 – dysza z membraną dynamiczną

W ten sposób wyeliminowano konieczność uszczelnienia wału mieszalnika. Pod wpływem mieszania za pomocą mieszadła typu FBT (6) powstawała emulsja wstępna (premik), która następnie była wytłaczana ze zbiornika za pomocą sprężonego powietrza przez membranę dynamiczną. Do homogenizacji emulsji O/W użyto dysze (7) wykonane ze stali nierdzewnej, natomiast do homogenizacji emulsji W/O dysze wykonane z polilaktydu. Podczas badań wstępnych metodą DMTS okazało się, że przetłaczany z mieszalnika do zbiornika ciśnieniowego premiks podlega częściowemu rozdzieleniu grawitacyjnemu. Z tych powodów w zaprojektowanym aparacie emulsja wstępna była wytwarzana w zbiorniku ciśnieniowym a bezpośrednio po wytworzeniu była wytłaczana przez membranę dynamiczną. Emulsja wypływająca z dyszy (7) trafiała do zlewki umieszczonej na wadze precyzyjnej Radwag WTC 200 (dokładność odczytu 0,001 g) (III). Współpraca wagi z programem komputerowym R-Lab (Radwag) umożliwiała rejestrację przyrostu masy w czasie. Pomiar ciśnienia w zbiorniku umożliwiał manometr elektroniczny EMS-20L (TEMAT S.C.) (II) o zakresie pomiarowym 0÷690 kPa (klasa dokładności: 0,6). Pomiar wielkości kropeł (oraz cząstek) umożliwiło wykonanie zdjęć za pomocą mikroskopu Nikon Eclipse 50i (IV) wyposażonego w kamerę OptaTech (V).

Badania reologiczne prowadzono z wykorzystaniem reometru Physica MCR 501 (Anton Paar, Austria) w układzie płytka-stożek w temperaturze $20 \pm 0,1$ °C. W przypadku emulsji będących płynami nienewtonowskimi do opisu ich właściwości reologicznych, zastosowano model Carreau (19). Obliczanie parametrów reologicznych w równaniu (19) przeprowadzono w programie Rheoplus (Anton Paar). Lepkość emulsji newtonowskich obliczano przy użyciu wzoru Taylora (7). W przypadku badania właściwości reologicznych cieczy o niskich lepkościach, takich jak fazy ciągłe i rozproszone, stosowano układ współosiowych cylindrów z podwójną szczeliną.

Ocenę typu otrzymanych emulsji (O/W lub W/O) przeprowadzano metodą rozcieńczeniową oraz metodą przewodności elektrycznej emulsji za pomocą konduktometru Elmetron CPC-551. Napięcie międzyfazowe mierzono metodą oderwania pierścienia du Noüya stosując tensjometr K9 ET-S firmy Krüss. Pomiary zwilżalności złoży wykonano metodą kapilarnego wzniesienia przy użyciu tensjometru KSV Sigma 700.

7.2 STOSOWANE ZWIĄZKI CHEMICZNE

W przypadku wytwarzania emulsji typu olej w wodzie jako fazę wodną stosowano wodę destylowaną z dodatkiem emulgatora Tween 40 (Sigma Aldrich). Fazą olejową był olej rzepakowy (Kujawski, ZT „Kruszwica” S.A.).

W przypadku wytwarzania emulsji typu woda w oleju jako fazę olejową stosowano naftę kosmetyczną SHELLSOL D100 lub EXXSOL D100 (dystrybutor Egrando.pl) z dodatkiem emulgatora Span 80 (Fluka Analytical oraz Sigma Aldrich), Span 85 (Sigma-Aldrich) lub ich mieszaninę o stosunku objętościowym 1:1 (oznaczaną w pracy jako Span 80/85). Stosowano również dodatki oleju 20-650 (Instytut Nafty i Gazu) w celu zwiększenia lepkości fazy ciągłej. Fazą wodną była woda destylowana z 3-procentowym (w/w) dodatkiem chlorku sodu (POCH). Ciśnienie osmotyczne fazy rozproszonej obliczone na podstawie równania (57) wynosiło $\Pi = 2,55$ MPa.

Tabela 7 Gęstości poszczególnych składników emulsji w 20 °C

Substancja	ρ [kg/m ³]	Źródło
woda	998,2033	[126]
Tween 40	1080	producent
olej rzepakowy	915	[127]
3% NaCl	1019,5	[128]
nafta	815	badania własne
Span 80	1000	producent
Span 85	950	producent
olej 20-650	893,2	producent

W tabeli 7 zestawiono gęstości poszczególnych składników emulsji, natomiast w tabeli 8 gęstości emulsji obliczone na podstawie wzoru

$$\rho = \sum_{j=1}^n \rho_j \cdot \phi_j \quad (79)$$

gdzie ρ_j oraz ϕ_j to odpowiednio gęstości i udziały objętościowe poszczególnych składników. W tabeli 9 zestawiono lepkości poszczególnych faz emulsji, natomiast w tabeli 10 napięcia na granicy faza ciągła – faza rozproszona.

Kryteriami doboru składu emulsji użytych w badaniach modelowych była m.in. ich stabilność, łatwa dostępność składników, stosunkowo niska lepkość produktu oraz pewność otrzymania pożądanego typu emulsji.

Tabela 8 Gęstości emulsji obliczone na podstawie równania (79)

Faza ciągła	Emulgator	Faza rozproszona	ϕ	ρ [kg/m ³]
nafta	1% Span 80	woda + 3% NaCl	0,5	918,2
nafta	2,5% Span 80	woda + 3% NaCl	0,5	919,6
nafta	5% Span 80	woda + 3% NaCl	0,1	843,8
nafta	5% Span 80	woda + 3% NaCl	0,3	882,8
nafta	5% Span 80	woda + 3% NaCl	0,5	921,9
nafta	5% Span 80/85	woda + 3% NaCl	0,5	921,3
nafta	5% Span 85	woda + 3% NaCl	0,5	920,6
nafta + olej 20-650 3:1	5% Span 80	woda + 3% NaCl	0,5	927,0
nafta + olej 20-650 3:2	5% Span 80	woda + 3% NaCl	0,5	932,9
nafta + olej 20-650 3:3	5% Span 80	woda + 3% NaCl	0,5	936,8
nafta	10% Span 80	woda + 3% NaCl	0,5	926,5
woda	5% Tween 40	olej rzepakowy	0,05	997,9

Tabela 9 Lepkości poszczególnych faz emulsji

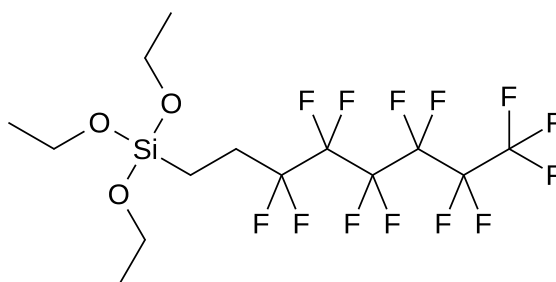
Faza	Emulgator	η [Pa · s]
nafta	-	0,0029
nafta	1% Span 80	-
nafta	2,5% Span 80	-
nafta	5% Span 80	0,0035
nafta	5% Span 80/85	0,0037
nafta	5% Span 85	0,0036
nafta + olej 20-650 3:1	5% Span 80	0,0089
nafta + olej 20-650 3:2	5% Span 80	0,0171
nafta + olej 20-650 3:3	5% Span 80	0,0263
woda	5% Tween 40	0,0014
woda + 3% NaCl	-	0,00105
olej rzepakowy	-	0,069

Tabela 10 Napięcia na granicy faza ciągła – faza rozproszona

Faza ciągła	Emulgator	Faza rozproszona	γ_{ow} [N/m]
nafta	1% Span 80	woda + 3% NaCl	0,0031
nafta	2,5% Span 80	woda + 3% NaCl	0,0028
nafta	5% Span 80	woda + 3% NaCl	0,0050
nafta	5% Span 80/85	woda + 3% NaCl	0,0030
nafta	5% Span 85	woda + 3% NaCl	0,0035
nafta + olej 20-650 3:1	5% Span 80	woda + 3% NaCl	0,0024
nafta + olej 20-650 3:2	5% Span 80	woda + 3% NaCl	0,0022
nafta + olej 20-650 3:3	5% Span 80	woda + 3% NaCl	0,0025
woda	5% Tween 40	olej rzepakowy	0,0024

Skład emulsji określono w oparciu o dane literaturowe [33, 39, 108].

Do przeprowadzenia procedury oczyszczania i hydrofobizacji mikrokulek szklanych zastosowano kwas siarkowy H_2SO_4 (95%, Chempur), nadtlenek wodoru H_2O_2 (50%, Chempur), toluen $C_6H_5CH_3$ (Chempur) oraz 1H,1H,2H,2H-Perfluorooktyltrietoksylan $C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$ (97%, CAS: 51851-37-7, abcr GmbH), którego wzór strukturalny przedstawiono na rysunku 41.

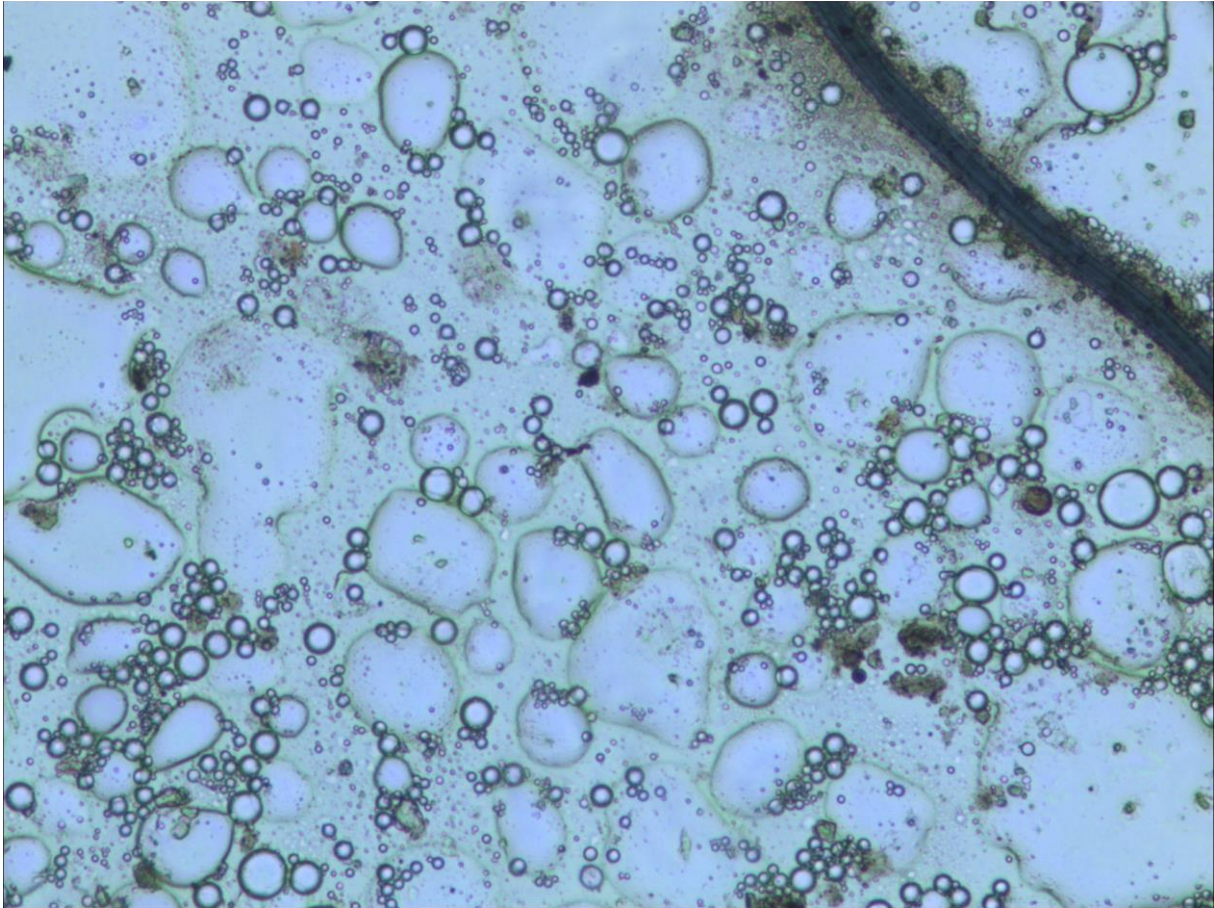


Rysunek 41 1H,1H,2H,2H-Perfluorooktyltrietoksylan [129]

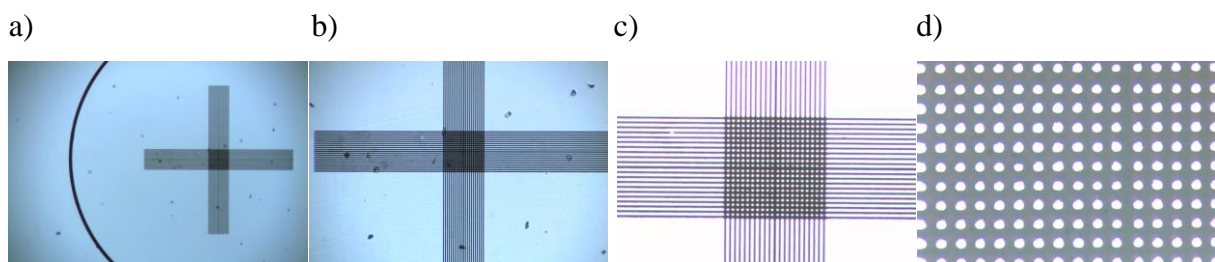
7.3 METODYKA BADAŃ EMULSJI

Aby ocenić wielkość kropeł emulsji wykonywano ich zdjęcia z wykorzystaniem mikroskopu. Obserwacje mikroskopowe emulsji typu woda-w-oleju okazały się trudniejsze w porównaniu do emulsji typu olej-w-wodzie, gdyż dochodziło do zjawiska zapadania się (ang. *collapse*) kropeł (rys. 42), opisanego przez Sotoyamę i współpracowników [130]. Badacze Ci w swojej pracy zalecają prowadzić obserwację emulsji W/O bez szkiełka nakrywkowego, jednak nie dało to pożądanego efektu. Jako alternatywę zaproponowano pokrywanie szkiełek

mikroskopowych, zarówno podstawowych jak i nakrywkowych, hydrofobową warstwą smaru silikonowego. Pozwoliło to na uniknięcie niekorzystnego zjawiska oraz umożliwiło ocenę wielkości kropeł.



Rysunek 42 Zaobserwowane zjawisko zapadania się kropeł



Rysunek 43 Zdjęcia szkiełka mikrometrycznego wykonane przy użyciu obiektywu o powiększeniu 2x (a), 4x (b), 10x (c) oraz 40x (d)

Zdjęcia mikroskopowe emulsji analizowane były w programie Mathworks Matlab R2017b. Aby przeprowadzić kalibrację mikroskopu wykonano zdjęcia szkiełka mikrometrycznego przy użyciu każdego ze stosowanych w badaniach obiektywów (rys 43). Następnie w programie Matlab, za pomocą funkcji „*imdistline*”, mierzono obiekty o znanej

rzeczywistej długości co pozwoliło na wyznaczenie mnożnika służącego do przeliczania długości zmierzonej w pikselach na rzeczywistą długość w mikrometrach. Wykorzystana funkcja pozwala na pomiar odległości z dokładnością do 0,01 px. Pomiaru dokonano czterokrotnie po czym obliczono wartość średnią. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 11. Średnice kropeł uzyskiwano dzięki zastosowaniu funkcji „*imfindcircles*”.

Tabela 11 Kalibracja mikroskopu

Powiększenie	2x	4x	10x	40x
Odległość rzeczywista [μm]	200	200	200	100
Odległość zmierzona 1 [px]	125,52	255,67	628,91	1236,07
Odległość zmierzona 2 [px]	126,18	253,34	629,01	1247,99
Odległość zmierzona 3 [px]	126,45	254,33	628,02	1251,66
Odległość zmierzona 4 [px]	125,32	253,60	629,01	1244,67
Średnia odległość zmierzona [px]	125,87	254,24	628,74	1245,10
Odchylenie standardowe [px]	0,53	1,04	0,48	6,66
Mnożnik [$\mu\text{m}/\text{px}$]	1,588973	0,786674	0,318098	0,080315

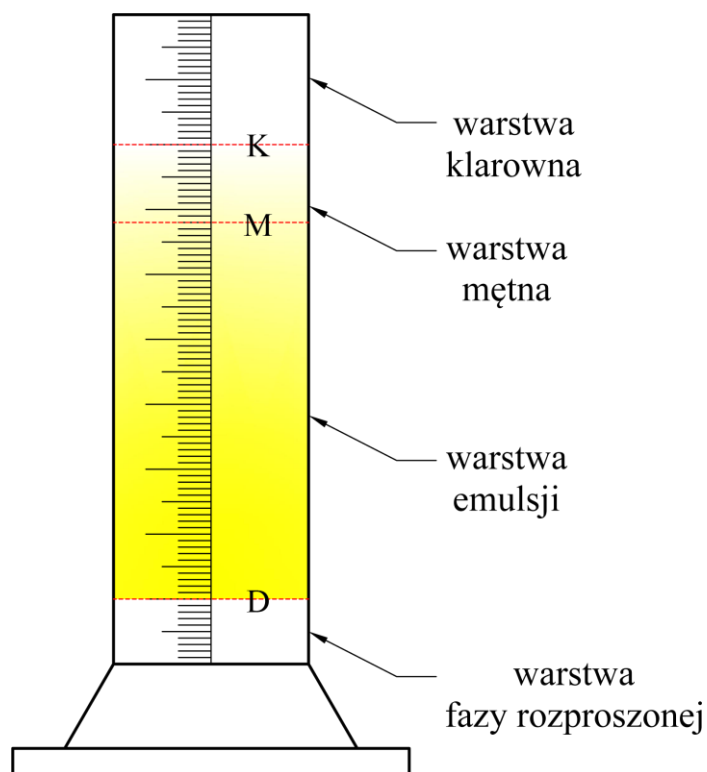
Z uwagi na to, że rejestrowana zależność przyrostu masy emulsji w czasie miała charakter liniowy, wartość masowego natężenia wypływu emulsji G wyznaczano na podstawie regresji liniowej. Następnie obliczano pozorną prędkość przepływu v_0 zdefiniowaną jako [2]:

$$v_0 = \frac{G}{\rho \cdot A} \quad (80)$$

gdzie A to pole przekroju dyszy. Aby oszacować szybkości ścinania występujące podczas procesu przetłaczania przez złożę korzystano z równania:

$$\dot{\gamma} = \frac{8 \cdot v_0}{d_v \cdot \varepsilon} = \frac{12 \cdot v_0 \cdot (1 - \varepsilon)}{d_p \cdot \varepsilon^2} \quad (81)$$

Badania nad śmietankowaniem i sedymentacją emulsji prowadzono w cylindrze miarowym z naklejoną podziałką (rysunek 44). Wykonywano pomiary wysokości położenia poszczególnych warstw rozdziału w funkcji czasu. Podczas badań wyróżniono następujące warstwy: ciecz klarowną K stykającą się z warstwą mętną M, następnie emulsję oraz warstwę fazy rozproszonej D. Uzyskane wartości wysokości przeliczano na wartość procentową dzieląc uzyskany wynik przez wysokość całkowitą.



Rysunek 44 Sedymentacja emulsji W/O – widoczne warstwy oraz sposób pomiaru

7.4 PRZYGOTOWANIE I CHARAKTERYSTYKA ZŁOŻ

Jako złoża porowate zastosowano mikrokulki szklane GB (Firma Handlowa Eulalia Bober) oraz nieregularne cząstki polipropylenu PP (Moplen HP456J, Basell Orlen Polyolefins), polietylenu PE (Malen E FABS 23-D022, Basell Orlen Polyolefins) i poli(chloru winylu) PVC (Polanvil S-58, Anwil). Gęstości rzeczywiste materiałów zestawiono w tabeli 12.

Tabela 12 Gęstości rzeczywiste materiałów

	PVC	PP	PE	GB
ρ_s [kg/m ³]	1380 [131]	900 [132]	923 [132]	2500 [133]

Do przesiewania cząstek zastosowano przesiewarkę sitową Retsch AS 200. Membrany hydrofilowe zostały wykonane z mikrokulek szklanych GB przesianych przy zastosowaniu sit o średnicy oczek 71 μm , 100 μm , 150 μm oraz 200 μm . Otrzymano złoża o klasach ziarnowych 71 – 100 μm , 100 – 150 μm oraz 150 – 200 μm . Hydrofobowe membrany polimerowe zostały wykonane z cząstek PP, PE i PVC przesianych przy zastosowaniu sit o średnicy oczek 100 μm i 150 μm . Uzyskano złoża o klasie ziarnowej 100 – 150 μm . Przygotowano także hydrofobowe membrany z mikrokulek szklanych GBB. W tym celu mikrokulki zostały przesiane przy

zastosowaniu sit o średnicy oczek 50 μm , 71 μm , 100 μm , 150 μm oraz 200 μm . W ten sposób uzyskano złoża o klasach ziarnowych 50 – 71 μm , 71 – 100 μm , 100 – 150 μm , 150 – 200 μm . Przesiewanie tych cząstek odbyło się niezależnie od przesiewania kulek GB do utworzenia membrany hydrofilowej. Następnie zostały one poddane procedurze hydrofobizacji [134, 135]. Pierwszym etapem było oczyszczenie powierzchni poprzez wytrawienie w roztworze pirania. W tym celu 50 g złoża umieszczono w zlewce i zalano kwasem siarkowym. Do mieszaniny delikatnie dodano wodę utlenioną uzyskując stosunek kwasu do wody utlenionej 3:1 (% v/v). Po 4 h przechowywania w temperaturze pokojowej, złożo zostało odfiltrowane za pomocą pompy próżniowej, przemyte wodą destylowaną oraz wysuszone w suszarce (4 h, 70 °C). Następnie złożo poddane zostało właściwemu procesowi hydrofobizacji poprzez umieszczenie w 500 ml toluenu zawierającego 2,5 g 1H,1H,2H,2H-Perfluorooktyltrietoksyilanu. Mieszanina przechowywana była przez 72 h w pokojowej temperaturze pod dygestorium. Następnie złożo zostało odfiltrowane przy użyciu pompy próżniowej, przemyte toluenem oraz pozostawione do wyschnięcia w temperaturze pokojowej.

Aby uzyskać informacje na temat wielkości ziaren wykonano zdjęcia mikroskopowe, które analizowane były w programie Mathworks Matlab R2017b. W przypadku obiektów o okrągłym przekroju poprzecznym korzystano z funkcji „*imfindcircles*”, uzyskując ich średnice. W przypadku obiektów nieregularnych stosowano funkcję „*regionprops*” pozwalającą zmierzyć pole powierzchni rzutu S oraz obwód O . Następnie obliczano średnicę równoważną d_r (ang. *circle equivalent diameter*) [136]:

$$d_r = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} \quad (82)$$

oraz określono kolistość (ang. *circularity*) [137]:

$$C = \frac{4 \cdot \pi \cdot S}{O^2} \quad (83)$$

Znajomość średnic (oraz średnic równoważnych) pozwoliła na wyznaczenie efektywnej średnicy ziaren d_p oraz względnego współczynnika rozpiętości RSF.

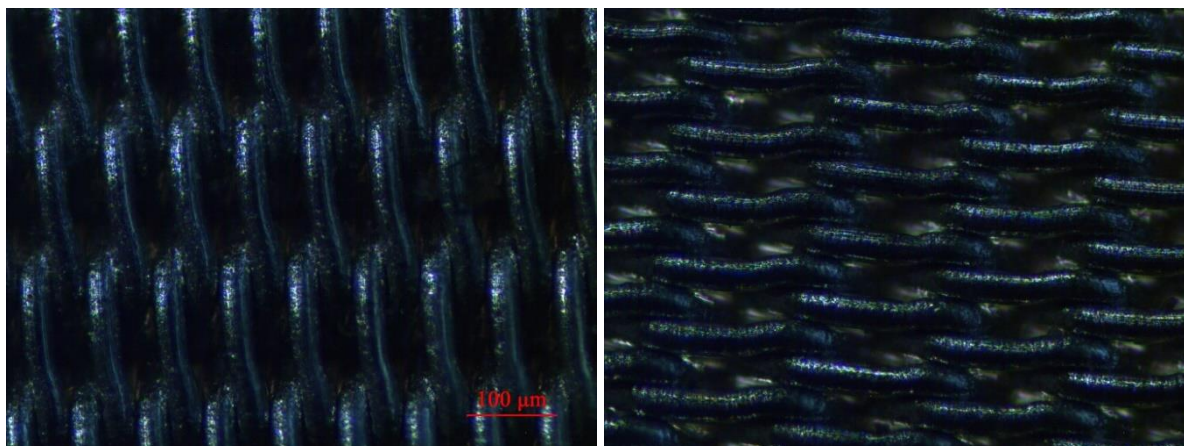
Porowatość złożów określano na podstawie wzoru (23). Gęstości nasypowe złożów ρ_b wyznaczano w powietrzu, natomiast gęstości rzeczywiste ρ_b przyjęto na podstawie danych tabelarycznych (tabela 12).

Na podstawie uzyskanych krzywych zwilżania dla złożów w zakresie liniowego przyrostu masy cieczy zwilżającej W wyznaczono stałe chłonności nafty K_N [138]:

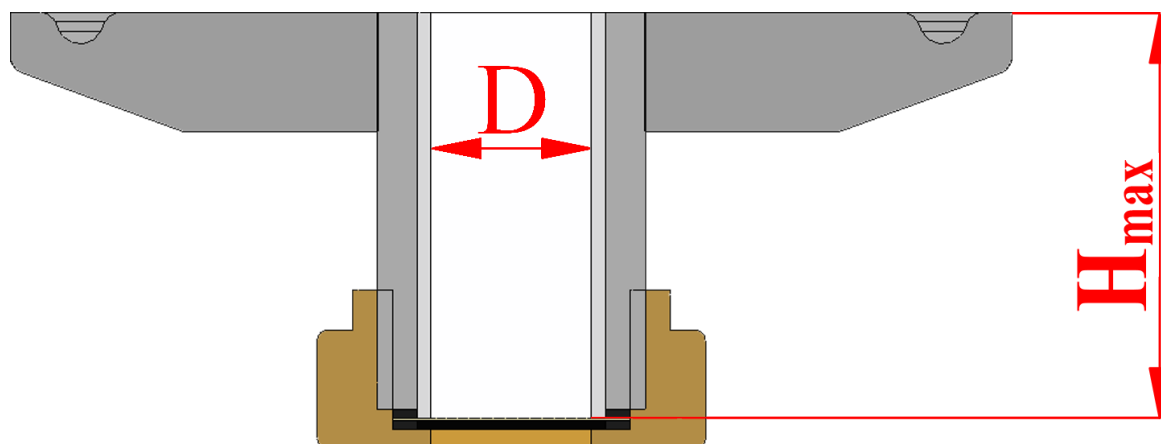
$$W(t) = K_N \cdot \sqrt{t} \quad (84)$$

7.5 MEMBRANA DYNAMICZNA

Membrana dynamiczna składała się ze złoża porowatego usypanego na sicie podporowym.



Rysunek 45 Siatka holenderska obraz mikroskopowy



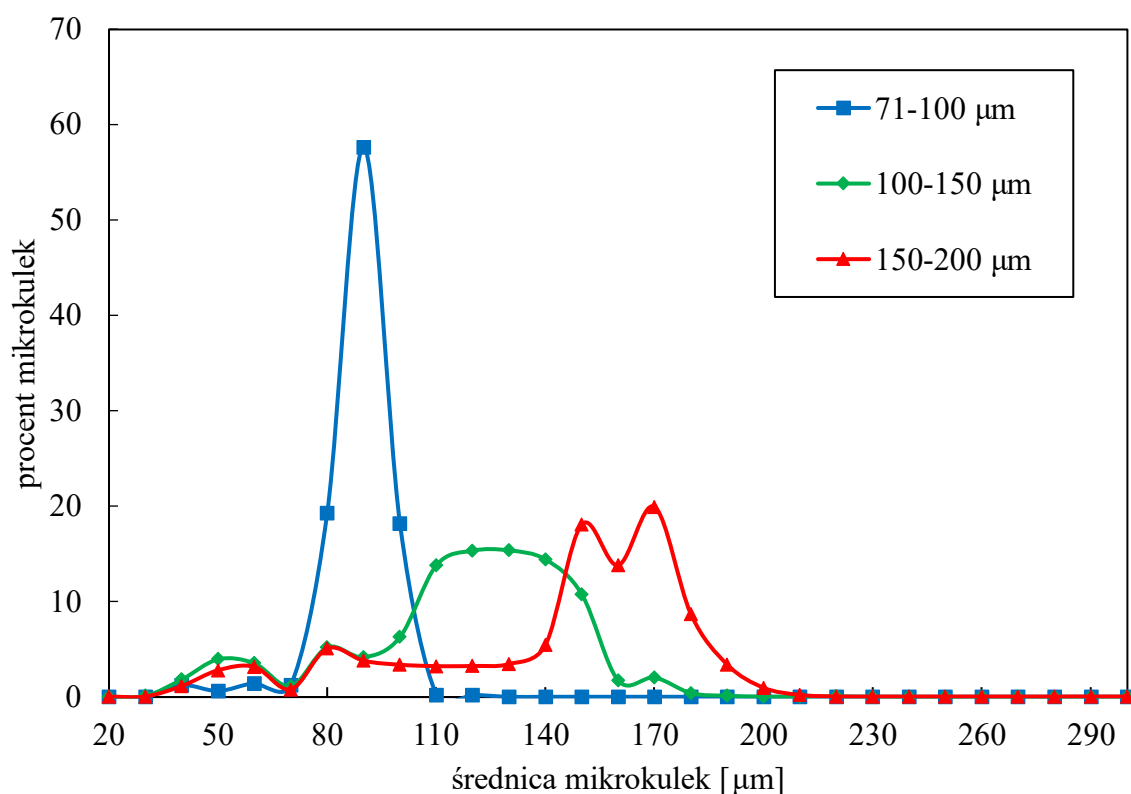
Rysunek 46 Schemat dyszy wylotowej

Jako sito podporowe zastosowano siatkę tkaną o splocie holenderskim 165x1400 (średnica osnowy 0,06 mm i średnica wątku 0,04 mm, ANN-FILTERS POLAND) przedstawioną na rysunku 45. Parametry siatki zestawiono w tabeli 13. Konstrukcja dyszy wylotowej umożliwiała zastosowanie złożów o stałej średnicy $D = 8$ mm oraz zmiennej wysokości H do 20 mm (rys 46).

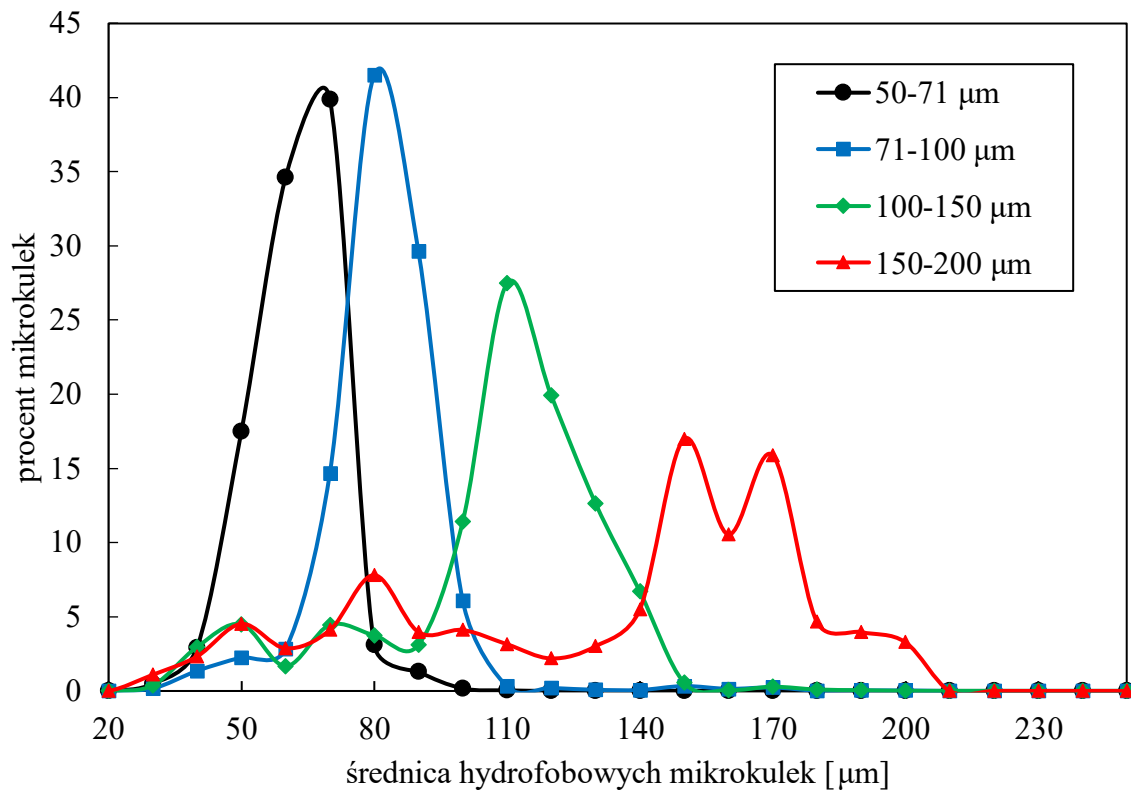
Tabela 13 Parametry sita podporowego [139]

Nominalna liczba drutów na 25,4 mm wątek/osnowa	165x1400
Średnica osnowy [mm]	0,06
Średnica wątku [mm]	0,04
Retencja absolutna [μm]	15 – 17
Retencja minimalna [μm]	10
Natężenie przepływu wody [$\text{l}/\text{cm h} \cdot 200 \text{ mbar}$]	288
Natężenie przepływu powietrza [$\text{Nm}^3/\text{h} \cdot 20\text{cm} / 2 \text{ mbar}$]	2,9
Waga [kg/m^2]	0,76

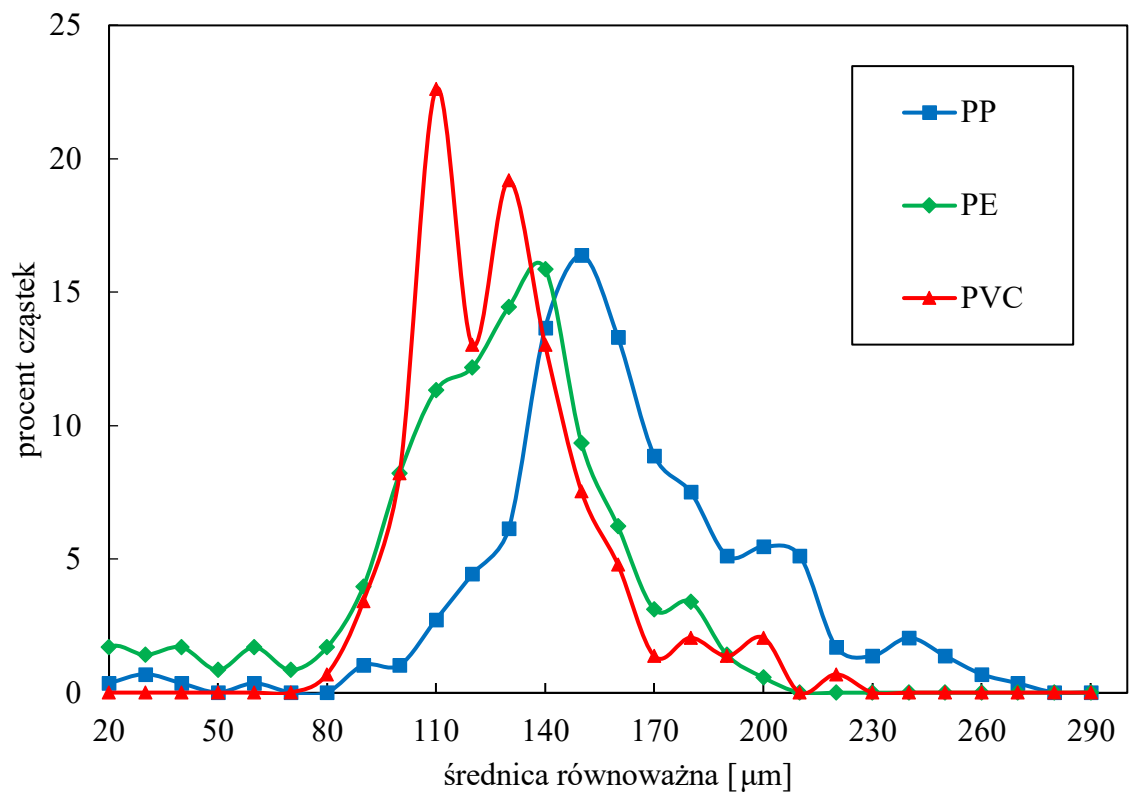
Na rysunkach 47, 48 oraz 49 przedstawiono uzyskane dla poszczególnych klas ziarnowych rozkłady średnic odpowiednio hydrofilowych mikrokulek szklanych GB, hydrofobowych mikrokulek szklanych GBB oraz cząstek z tworzyw sztucznych (PP, PE i PVC). Przykładowe zdjęcia mikroskopowe złożeń przedstawiono na rysunku 50, natomiast ich parametry zestawiono w tabeli 14.



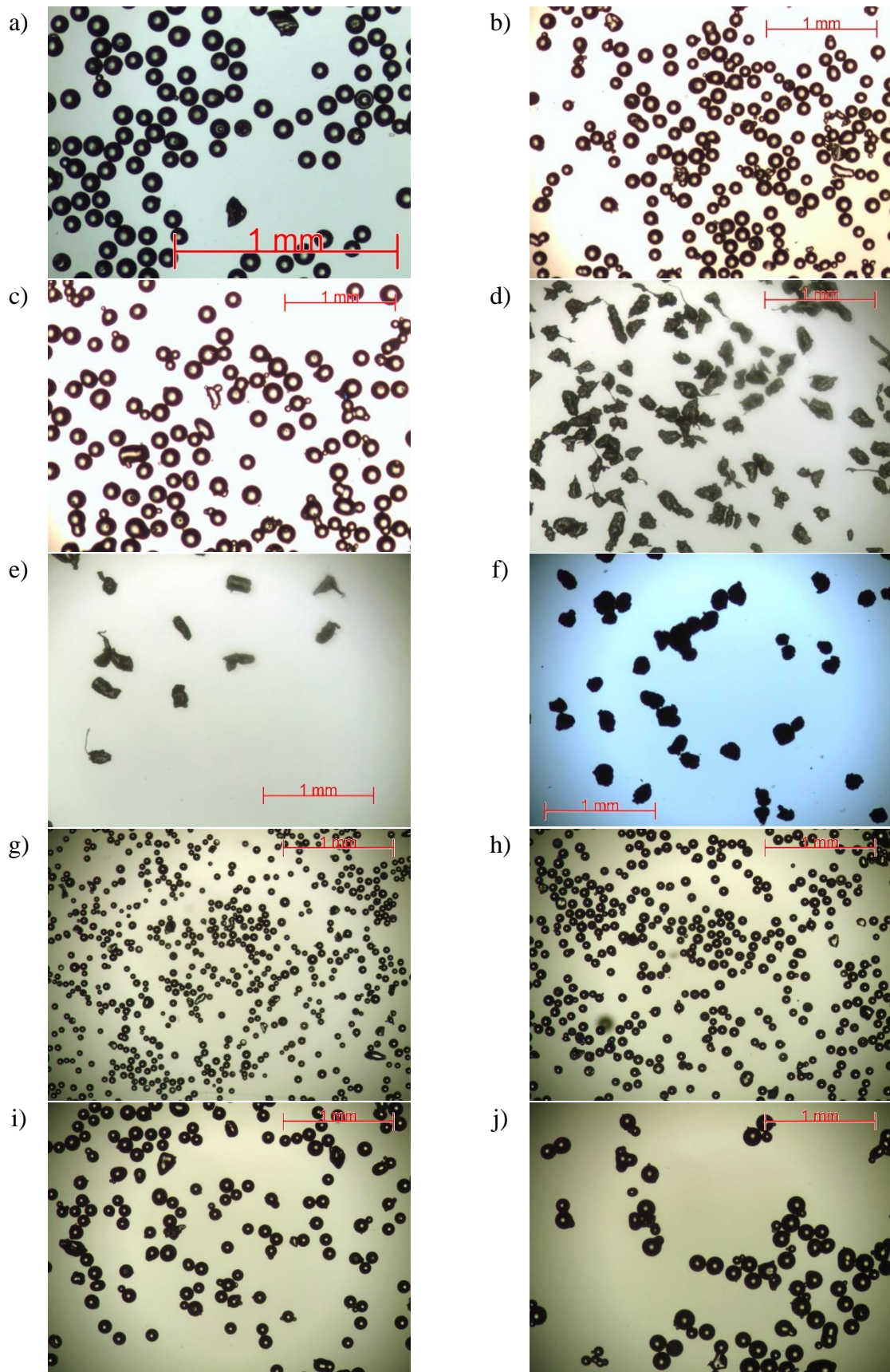
Rysunek 47 Rozkłady średnic hydrofilowych mikrokulek szklanych GB



Rysunek 48 Rozkłady średnic hydrofobowych mikrokulek szklanych GBB



Rysunek 49 Rozkłady równoważnych średnic cząstek z tworzyw sztucznych



Rysunek 50 Złoża porowate: hydrofilowe mikrokulki szklane GB 71-100 μm (a) 100-150 μm (b), 150-200 (c), cząstki polietylenu PE (d), cząstki polipropylenu PP (e), cząstki poli(chlorku winylu) PVC (f), hydrofobowe mikrokulki szklane GBB 50-71 μm (g), 71-100 μm (h) 100-150 μm (i), 150-200 (j)

Tabela 14 Parametry zastosowanych złóż porowatych

złóże	klasa ziarnowa [μm]	ε	d_p [μm]	RSF [-]	C [-]
PVC	100 – 150	0,58	134	0,62	0,51
PP	100 – 150	0,52	174	0,55	0,39
PE	100 – 150	0,43	135	0,47	0,39
GB	71 – 100	0,44	85	0,22	1,00
GB	100 – 150	0,37	129	0,35	1,00
GB	150 – 200	0,43	153	0,26	1,00
GBB	50 – 71	0,35	65	0,31	1,00
GBB	71 – 100	0,35	86	0,28	1,00
GBB	100 – 150	0,35	116	0,29	1,00
GBB	150 – 200	0,35	157	0,34	1,00

7.6 STATYSTYKA

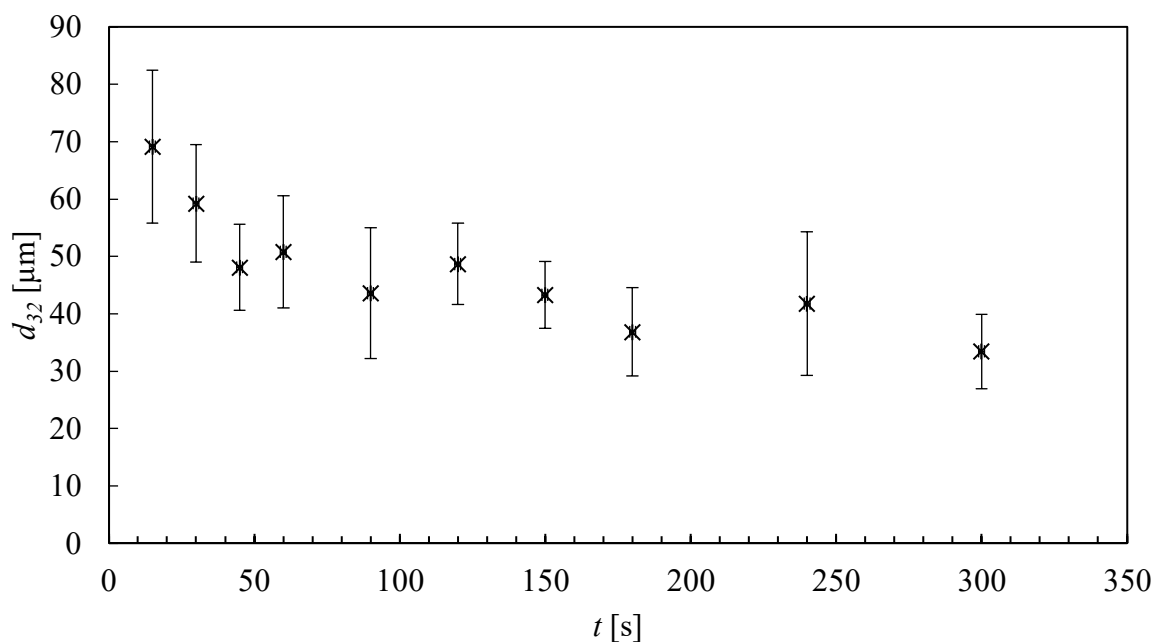
Weryfikację istotności różnic pomiędzy wynikami badań przeprowadzono w oparciu o analizę wariancji dla klasyfikacji pojedynczej. Weryfikację normalności rozkładu zmiennych sprawdzono za pomocą testu Shapiro-Wilka, natomiast weryfikację hipotezy o równości wariancji badanej zmiennej przeprowadzono za pomocą testu Browna-Forsytha. W przypadku, gdy analiza wariancji wykazała istotność różnic między rozpatrywanymi średnimi przeprowadzono wielokrotny test rozstępu Duncana, aby ocenić które średnie różnią się w sposób istotny statystycznie. Jeżeli założenie o równości wariancji nie było spełnione stosowano poprawkę Welcha. W przypadku gdy założenie o normalności rozkładu zmiennych nie było spełnione, stosowano test ANOVA rang Kruskala – Wallisa i test mediany. Obliczenia stałych i wykładników równań korelacyjnych wykonano stosując estymację najmniejszych kwadratów modelu nieliniowego metodą Lavenberga Marquardta. Wszystkie hipotezy weryfikowano na poziomie istotności równym 0.05 [140]. Obliczenia przeprowadzono za pomocą oprogramowania Statistica 13 (TIBCO Software Inc.).

8 WYTWARZANIE EMULSJI O/W

Pierwszym etapem badań eksperymentalnych była weryfikacja możliwości zaprojektowanego i zbudowanego urządzenia do wytwarzania emulsji. W tym celu podjęto próby wytwarzania emulsji typu olej-w-wodzie z zastosowaniem membrany dynamicznej składającej się z mikrokulek szklanych. Fazę wodną stanowiła woda destylowana z 5-procentowym (v/v) dodatkiem emulgatora Tween 40 (Sigma Aldrich). Fazę olejową był olej rzepakowy. Udział objętościowy fazy wewnętrznej wynosił 5%.

8.1 EMULSJA WSTĘPNA

Aby określić parametry emulsji wstępnej wytwarzanej przez mieszadło FBT oraz czas mieszania, po którym wielkość kropeł premiksu stabilizuje się, przeprowadzono serię testów polegających na wytworzeniu emulsji poddanych mieszaniu przez okres od 15 s do 300 s. Wynik tych badań w formie zależności średnicy Sautera od czasu mieszania przedstawiono na rysunku 51.



Rysunek 51 Wpływ czasu mieszania na średnicę kropeł premiksu O/W

Na ich podstawie ustalono, że największe zmiany średnic kropeł emulsji zachodzą w ciągu początkowych 90 s. Dalsze badania nad wytwarzaniem emulsji O/W przy użyciu membran dynamicznych przeprowadzono z wykorzystaniem premiksu uzyskanego po 90 s mieszania, który zawierał krople oleju o średnicy $d_{32} = 43,6$ i $\text{RSF} = 1,03$.

8.2 SIATKA HOLENDERSKA

Aby ocenić wpływ siatki holenderskiej na parametry emulsji wytworzony premiks przetłaczano przez samą siatkę holenderską. Stosowano ciśnienia przetłaczania od 250 kPa do 600 kPa.

Tabela 15 Wpływ ciśnienia przetłaczania na prędkość przepływu przez siatkę oraz uzyskiwane parametry emulsji

P [kPa]	d_{32} [μm]	v_0 [m/s]	RSF
250	18,84	1,07	1,66
300	23,02	1,20	1,51
400	22,51	1,37	1,57
500	18,61	1,52	1,61
600	18,66	1,69	1,55

Otrzymane średnie średnice kropeł d_{32} , pozorne prędkości przepływu v_0 oraz względne współczynniki rozpiętości RSF zestawiono w tabeli 15. W wyniku przetłaczania emulsji wstępnej przez siatkę holenderską otrzymano emulsje o średnicy kropeł wynoszącej około połowę średnicy kropeł premiksu. Wzrost ciśnienia prowadzi do wzrostu prędkości przepływu. Otrzymywane emulsje charakteryzują się wysoką polidispersyjnością.

8.3 CIŚNIENIE PRZETŁACZANIA I ŚREDNICA ZŁOŻA

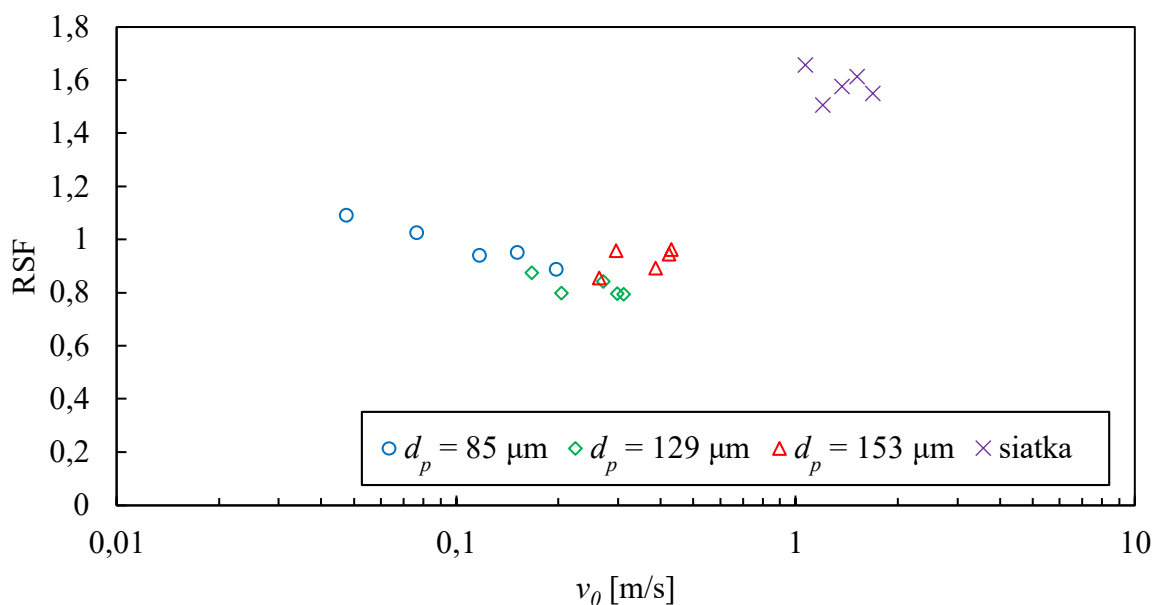
Wytworzony premiks przetłaczano przez membranę dynamiczną składającą się z 5 mm warstwy złoża mikrokulek szklanych o średnicach 85 μm , 129 μm i 153 μm . Stosowano różne wartości ciśnienia przetłaczania (od 250 kPa do 600 kPa).

Tabela 16 Średnice kropeł i prędkość przepływu emulsji otrzymanych podczas przetłaczania przez 5 mm warstwę mikrokulek szklanych

d_p [μm]	85	129	153	85	129	153
P [kPa]	d_{32} [μm]			v_0 [m/s]		
250	15,84	21,03	18,97	0,05	0,20	0,26
300	14,93	17,90	17,86	0,08	0,22	0,30
400	13,15	16,10	16,54	0,12	0,29	0,39
500	12,66	15,77	14,56	0,15	0,32	0,42
600	12,55	14,33	13,71	0,20	0,32	0,43

Dla otrzymanych w powyżej opisany sposób emulsji wyznaczono średnice kropeł. Średnice d_{32} oraz pozorne prędkości przepływu v_0 zestawiono w tabeli 16. Otrzymane emulsje charakteryzowały się średnicą kropeł równą 29% – 48% średnicy kropeł premiksu. Wraz ze wzrostem ciśnienia przetłaczania otrzymuje się emulsje o mniejszej średnicy kropeł. Jak wynika z uzyskanych danych złoża o średnicach 129 μm oraz 153 μm pozwalają na uzyskanie znacznie większej wydajności procesu niż złożo 85 μm . Z drugiej strony złożo o najmniejszych cząstkach pozwala uzyskać emulsje o najmniejszych średnicach kropeł.

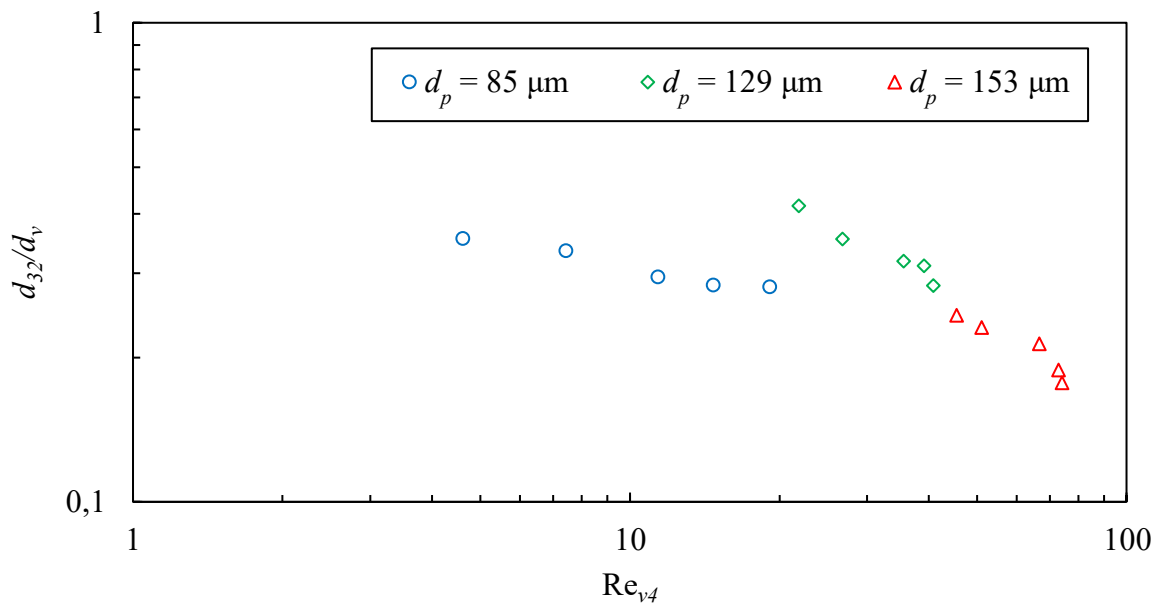
Prócz wielkości kropeł oceniano również jednorodność emulsji z zastosowaniem parametru RSF, którego wartości przedstawiono w zależności od prędkości pozornej na rysunku 52. Można zauważyć, że zastosowanie samej siatki holenderskiej prowadzi do uzyskania emulsji o wiele bardziej polidispersyjnej niż w przypadku zastosowania membrany dynamicznej. Prawdopodobnie jest to związane z burzliwością wynikającą z dużej prędkości przepływu emulsji.



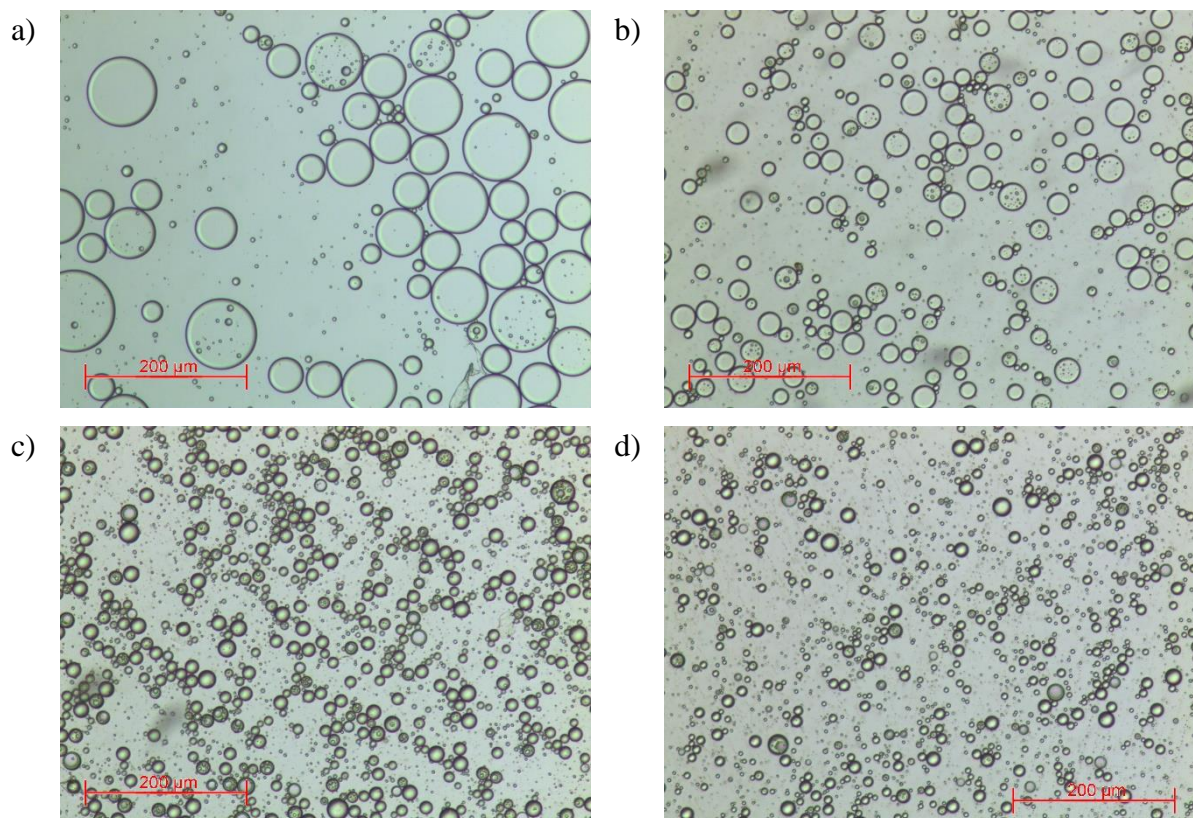
Rysunek 52 Zależności RSF kropeł od prędkości pozornej v_0 uzyskane podczas przetłaczania premiksu O/W przez membrany dynamiczne składającą się z mikrokulek szklanych o różnych klasach ziarnowych oraz przez siatkę holenderską

Na rysunku 53 przedstawiono zależność bezwymiarowej średnicy kropeł d_{32}/d_v od liczby Reynoldsa Re_{v4} dla membran dynamicznych zbudowanych z kulek o różnej średnicy. Wpływ liczby Reynoldsa na średnicę kropeł jest najmniejszy w przypadku najdrobniejszego złoża. Najmniejsze wartości stosunku d_{32}/d_v otrzymano natomiast stosując do homogenizacji

emulsji membranę dynamiczną zbudowaną z kulek o średnicy 153 μm . Przykładowe zdjęcia mikroskopowe uzyskanych emulsji przedstawiono na rysunku 54.



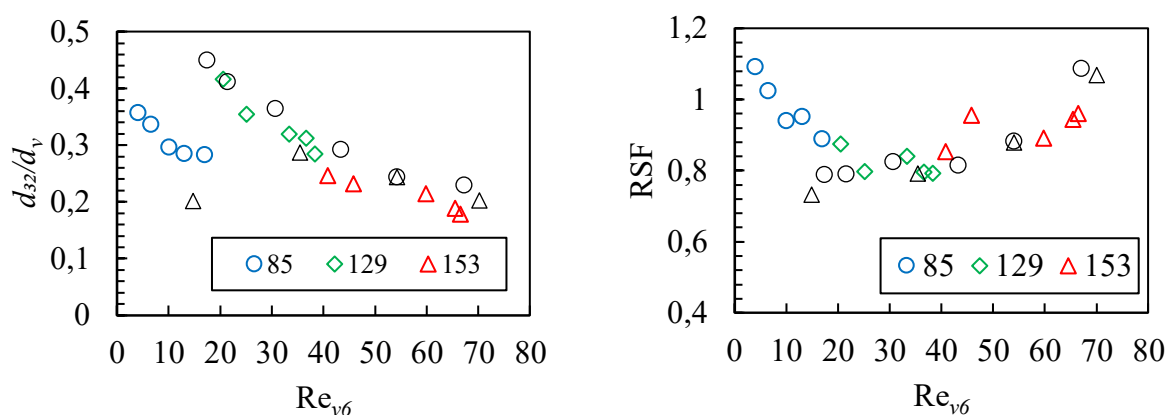
Rysunek 53 Zależności bezwymiarowej średnicy kropeł d_{32}/d_v od liczby Reynoldsa Re_{v4} uzyskane podczas przetłaczania premiksu O/W przez membranę dynamiczną składającą się z mikrokulek szklanych o różnych klasach ziarnowych



Rysunek 54 Mikroskopowe zdjęcia otrzymanych emulsji O/W: premiks (a), emulsje uzyskane przy użyciu złoża 85 μm dla ciśnienia przetłaczania 250 kPa (b), 400 kPa (c) oraz 600 kPa (d)

8.4 PORÓWNANIE WYNIKÓW EKSPERYMENTALNYCH Z LITERATUROWYMI

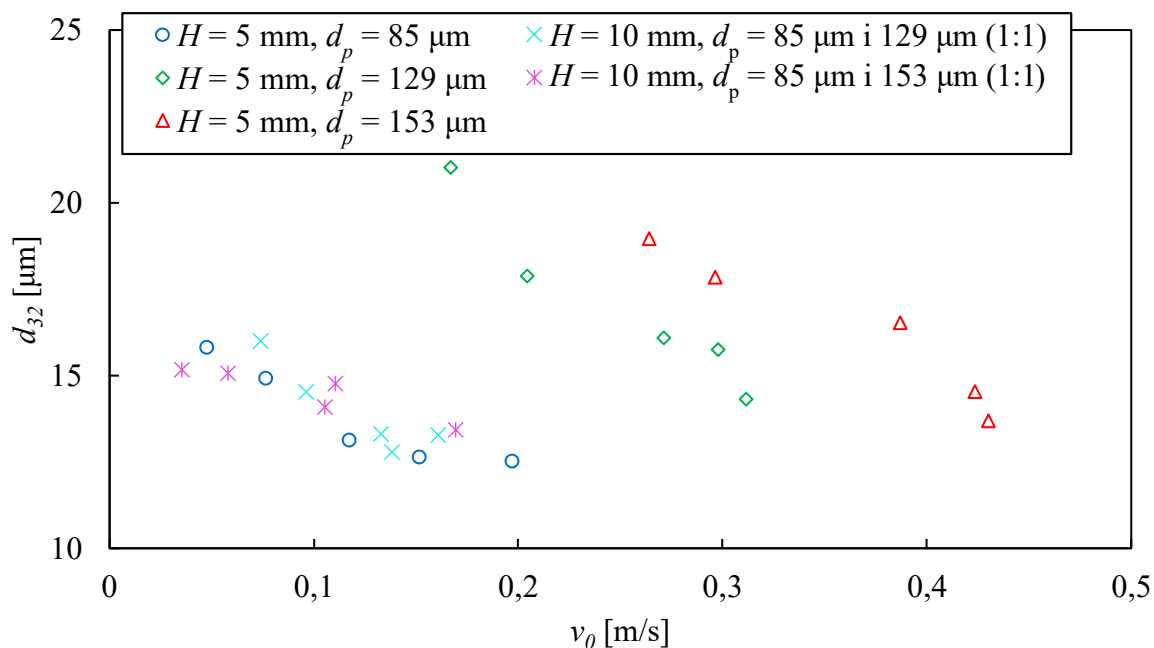
W celu sprawdzenia skuteczności zaprojektowanego stanowiska eksperymentalnego porównano wyniki badań własnych z wynikami badań opublikowanymi przez Nazira i współpracowników [2] (rys. 55). Autorzy publikacji [2] stosowali w badaniach mikrokulki szklane o średnicach 55 μm , 65 μm , 78 μm oraz 90 μm . Z danych przedstawionych na rys. 55 wynika, że w przypadku złożeń o większym rozmiarze cząstek, średnice kropeł oraz RSF dla emulsji O/W otrzymanych na stanowisku eksperymentalnym użytym w badaniach prowadzonych przez Nazira i współpracowników [2] są zbliżone do uzyskanych przy użyciu opracowanego stanowiska eksperymentalnego.



Rysunek 55 Porównanie własnych wyników badań z wynikami otrzymanymi przez Nazira i współpracowników (czarne) [2] w postaci zależności $d_{32}/d_v = f(Re_{v6})$

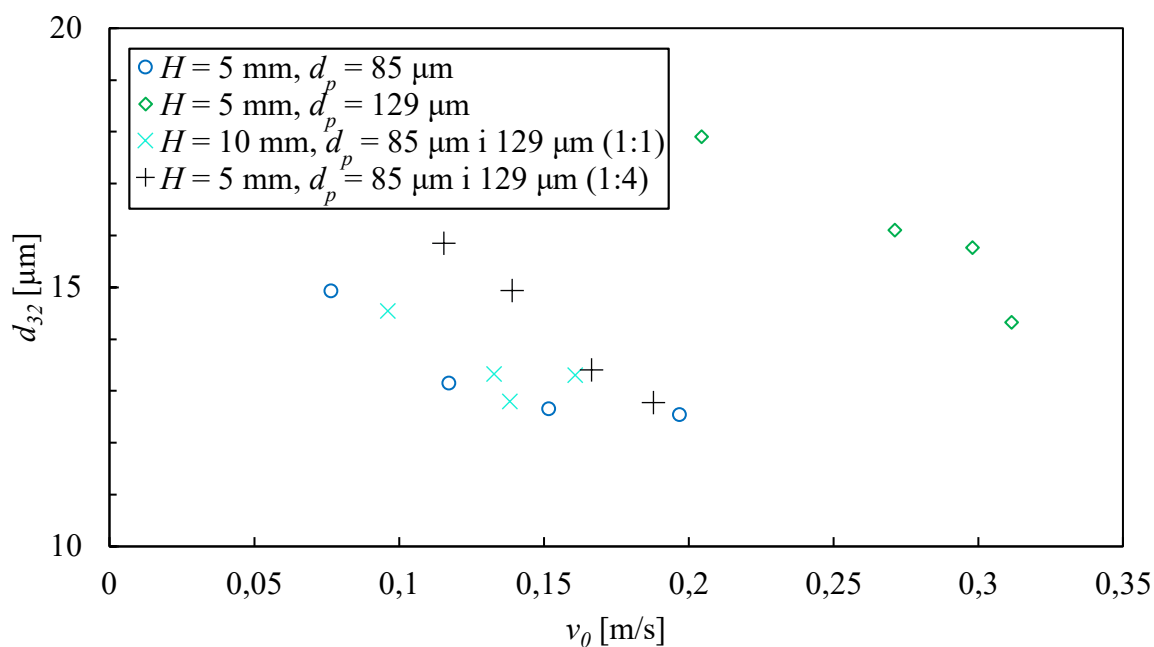
8.5 ZŁOŻA O ZRÓZNICOWANEJ ZIARNISTOŚCI

Aby połączyć zalety złoża 85 μm (najmniejsza średnica kropeł) oraz złoża 129 μm i 153 μm (wysoka wydajność) podjęto próby wytwarzania emulsji z zastosowaniem dwóch złożeń jednocześnie. Pierwszą z nich było opracowanie membrany dynamicznej o wysokości 10 mm składającej się z 5 mm warstwy złoża 85 μm oraz 5 mm warstwy złoża o większych ziarnach, tak aby emulsja przepływała najpierw przez złoże grube a następnie przez podczas jednego przetłoczenia. Wyniki tych prób dla ciśnień przetłaczania od 250 kPa do 600 kPa przedstawiono na rysunku 56 w postaci zależności $d_{32} = f(v_0)$. Zestawiono je z wynikami uzyskanymi dla pojedynczych złożeń. Można zauważyć, że zastosowanie połączenia złożeń 85 μm i 129 μm oraz 85 μm i 153 μm pozwoliło na otrzymanie emulsji o parametrach podobnych do tych otrzymanych w przypadku zastosowania 5 mm membrany 85 μm . To samo tyczy się wydajności procesu.



Rysunek 56 Wpływ prędkości przepływu na średnice kropeł uzyskane w wyniku połączenia złożeń o dwóch różnych średnicach

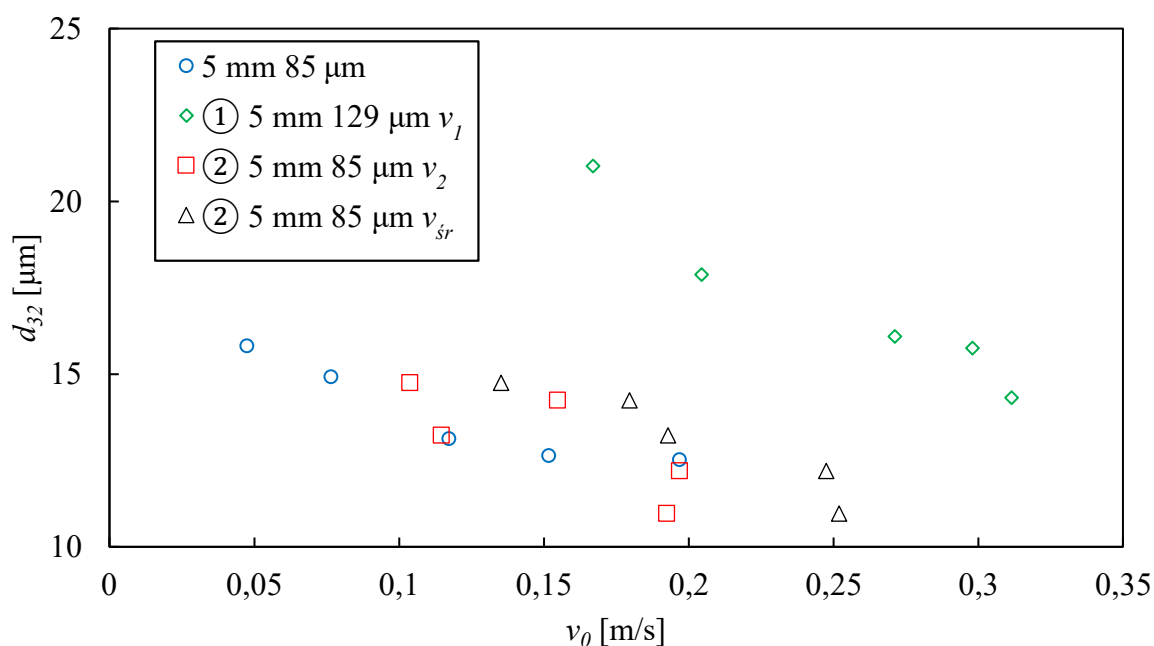
Podjęto próbę zwiększenia wydajności procesu poprzez zmniejszenie wysokości poszczególnych warstw. Emulsje przetłaczane były przez membranę dynamiczną składającą się z 1 mm złoża $85 \text{ }\mu\text{m}$ i 4 mm złoża $129 \text{ }\mu\text{m}$ z zastosowaniem ciśnień od 300 kPa do 600 kPa.



Rysunek 57 Wpływ prędkości przepływu na średnice kropeł uzyskane w wyniku połączenia złożeń o średnicy $85 \text{ }\mu\text{m}$ i $129 \text{ }\mu\text{m}$

Wydajność procesu oraz średnica kropeł emulsji była wyższa w porównaniu do 5 mm złoża 85 μm dla wszystkich ciśnień prócz 600 kPa (rys. 57).

Kolejną próbą było przetłaczanie emulsji wstępnej przez 5 mm warstwę złoża 129 μm (1. przetłoczenie ①) a następnie przez 5 mm warstwę złoża 85 μm (2. przetłoczenie ②). Wyniki przedstawiono na rysunku 58. Średnice kropeł uzyskane w przypadku drugiego przetłoczenia (②) przedstawiono dodatkowo w zależności od prędkości średniej v_{sr} z obu przetłoczeń. Zastosowanie procedury dwustopniowego przetłaczania przez złoża o różnej ziarnistości pozwoliło uzyskać emulsje o mniejszych kroplach niż podczas przetłaczania jednokrotnego przez złoża o średnicy 129 μm i 85 μm . Średnia wydajność procesu v_{sr} jest większa od przetłaczania przez złożę 85 μm oraz mniejsza od uzyskanej podczas przetłaczania przez złożę 129 μm (v_1). Etapem limitującym wydajność jest jednak drugie przetłoczenie. Jakkolwiek wydajność drugiego etapu v_2 jest dla większości ciśnień większa niż wydajność dla przetłaczania jednokrotnego przez złożę 85 μm .



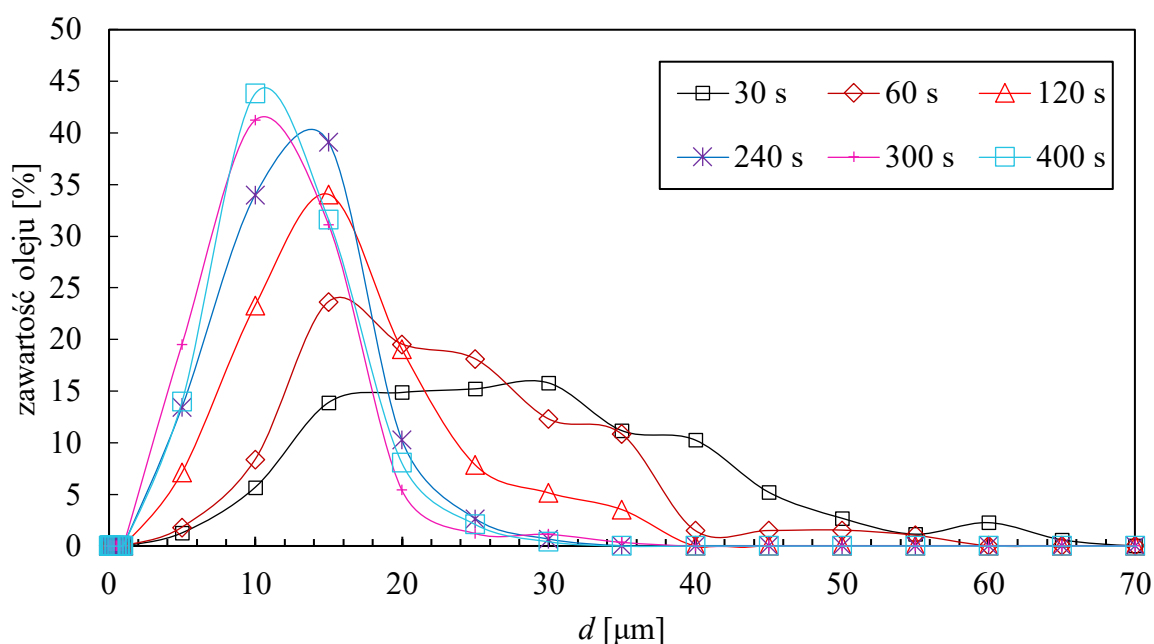
Rysunek 58 Wpływ prędkości przepływu na średnice kropeł uzyskane dla przetłaczania emulsji najpierw przez złożę grube a następnie drobne (oddzielne dysze)

9 WSTĘP DO WYTWARZANIA EMULSJI W/O

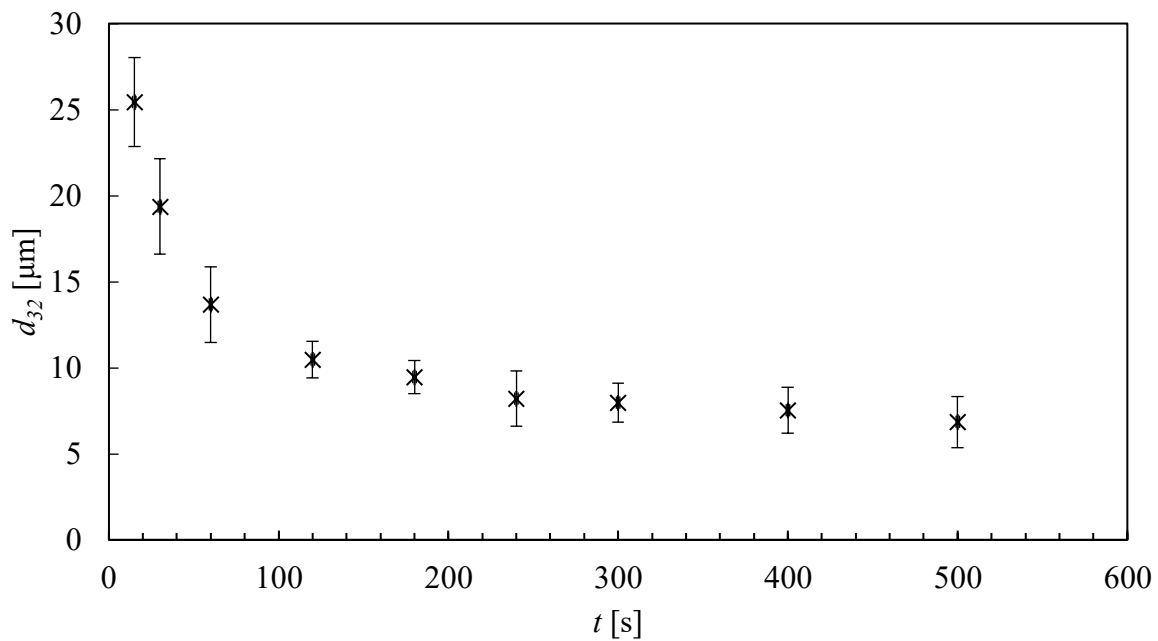
Z danych literaturowych wynika, że wytwarzanie emulsji W/O, zarówno metodą DME [108] jak i PME [141], wymaga użycia membrany hydrofobowej. Celem badań zaprezentowanych w tym rozdziale była ocena możliwości wykorzystania membran dynamicznych do wytwarzania emulsji W/O przy użyciu cząstek o zróżnicowanej zwilżalności powierzchni.

9.1 CZAS MIESZANIA PREMIKSU

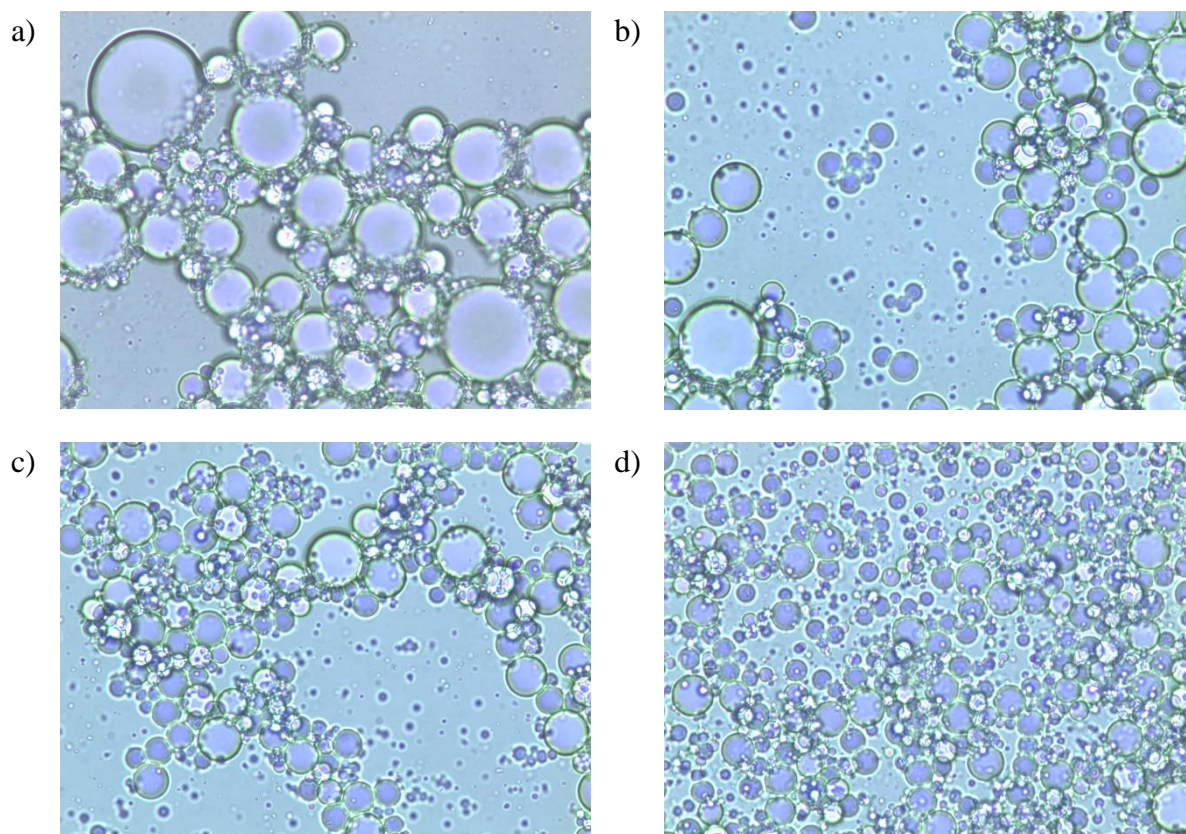
Z danych literaturowych [141], jak i z badań własnych wynika, że średnica kropeł premiksu O/W ma silny wpływ na homogenizację emulsji przez membrany. Z tych powodów przed rozpoczęciem właściwych badań, ustalono zależność rozmiaru kropeł emulsji W/O w funkcji czasu mieszania. W tym celu przeprowadzono serię eksperymentów bez użycia membrany dynamicznej, z wykorzystaniem zaślepionej dyszy. Badania przeprowadzono dla emulsji modelowej, której fazą wodną był 3-procentowy (m/m) roztwór NaCl. Fazą olejową była nafta kosmetyczna z 5-procentowym (v/v) dodatkiem emulgatora Span 80. Fazy emulsji mieszane były w mieszalniku ciśnieniowym przez określony czas tj. 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 400 oraz 500 s. Rysunek 59 przedstawia wybrane rozkłady wielkości kropeł, natomiast rysunek 60 ilustruje wpływ czasu mieszania na średnie średnice kropeł.



Rysunek 59 Objętościowy rozkład wielkości kropeł premiksów dla określonych czasów mieszania



Rysunek 60 Wpływ czasu mieszania na średnie średnice kropeł emulsji wstępnej

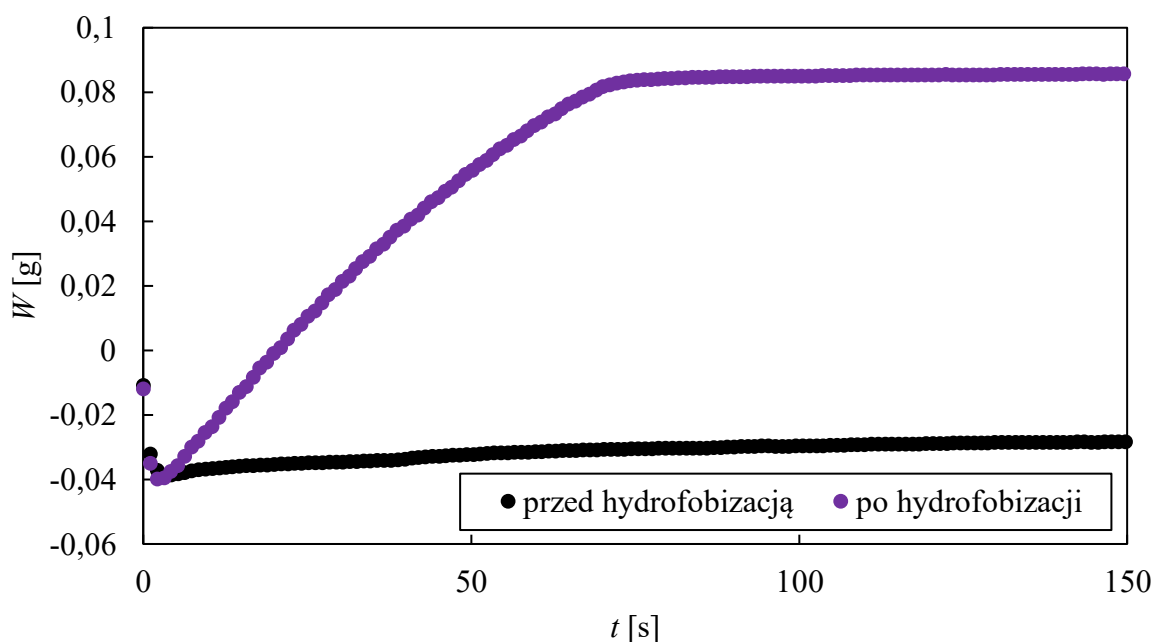


Rysunek 61 Przykładowe zdjęcia mikroskopowe premiksów W/O dla czasu mieszania 15 s (a), 60 s (b), 180 s (c) oraz 300 s (d)

Najintensywniejsze zmiany struktury emulsji zachodzą w początkowym okresie mieszania. Wydłużenie czasu mieszania powoduje uzyskanie emulsji o węższym rozkładzie średnic kropeł. Na podstawie wyników przedstawionych na rysunkach 59 i 60 dobrano czas mieszania faz emulsji wynoszący 300 s przez co powstawał premiks o średnicy kropeł $d_{32} = 8,0 \pm 1,1 \mu\text{m}$ i RSF = 0,85. Przeprowadzony test Duncana dotyczący istotności różnic w średnicach kropeł dla poszczególnych czasów mieszania wykazał, że mieszanie emulsji dłuższe niż 240 s nie powoduje dalszych zmian w strukturze emulsji. Przykładowe zdjęcia mikroskopowe premiksów zaprezentowano na rysunku 61.

9.2 ZWILŻALNOŚĆ ZŁOŻA MIKROKULEK

W celu uzyskania cząstek o zróżnicowanej zwilżalności powierzchni przeprowadzono hydrofobizację mikrokulek szklanych zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 7.4. Aby zweryfikować skuteczność przeprowadzonego procesu wykonano krzywe chłonności nafty przez złoża mikrokulek o średnicy $d_p = 116 \mu\text{m}$ przed i po procesie hydrofobizacji, które zaprezentowano na rysunku 62. W tabeli 17 przedstawiono uzyskane na ich podstawie stałe chłonności nafty. Można zauważyć, że przeprowadzona procedura spowodowała znaczne zwiększenie wartości stałej chłonności nafty dla mikrokulek szklanych, co wiąże się ze wzrostem zwilżalności powierzchni przez naftę.



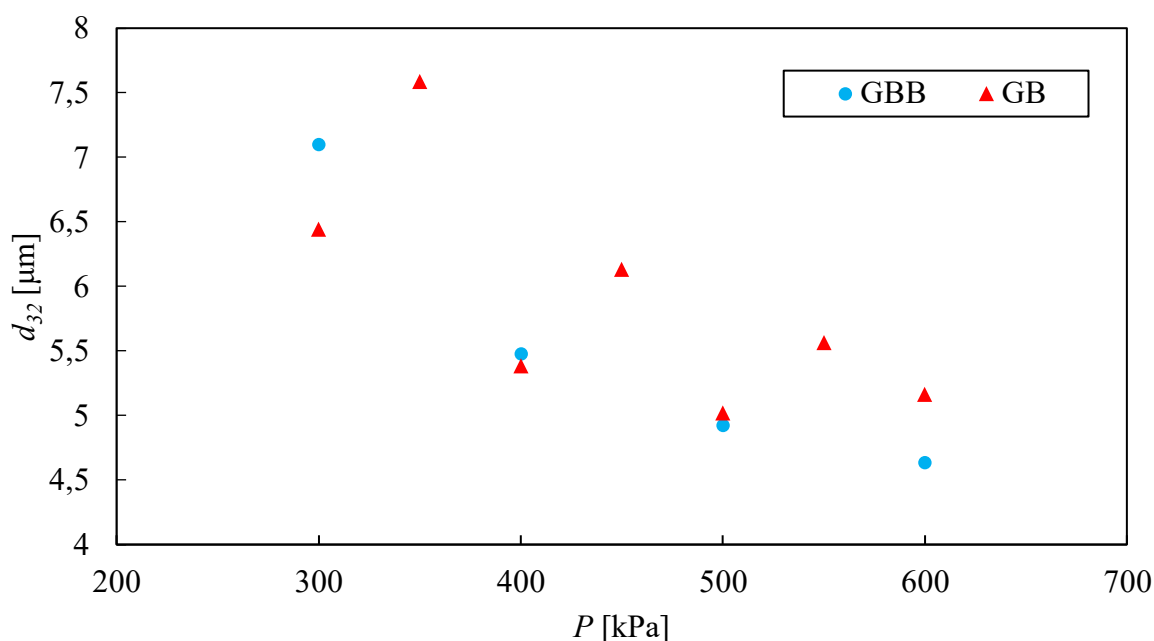
Rysunek 62 Zależności przyrostu masy nafty w czasie uzyskane dla mikrokulek szklanych o średnicy $d_p = 116 \mu\text{m}$ przed i po procesie hydrofobizacji

Tabela 17 Stałe chłonności nafty dla mikrokulek szklanych o średnicy $d_p = 116 \mu\text{m}$

Złoże	$K_N [\text{g/s}^{0,5}]$
przed procesem	0,0011
po procesie	0,0212

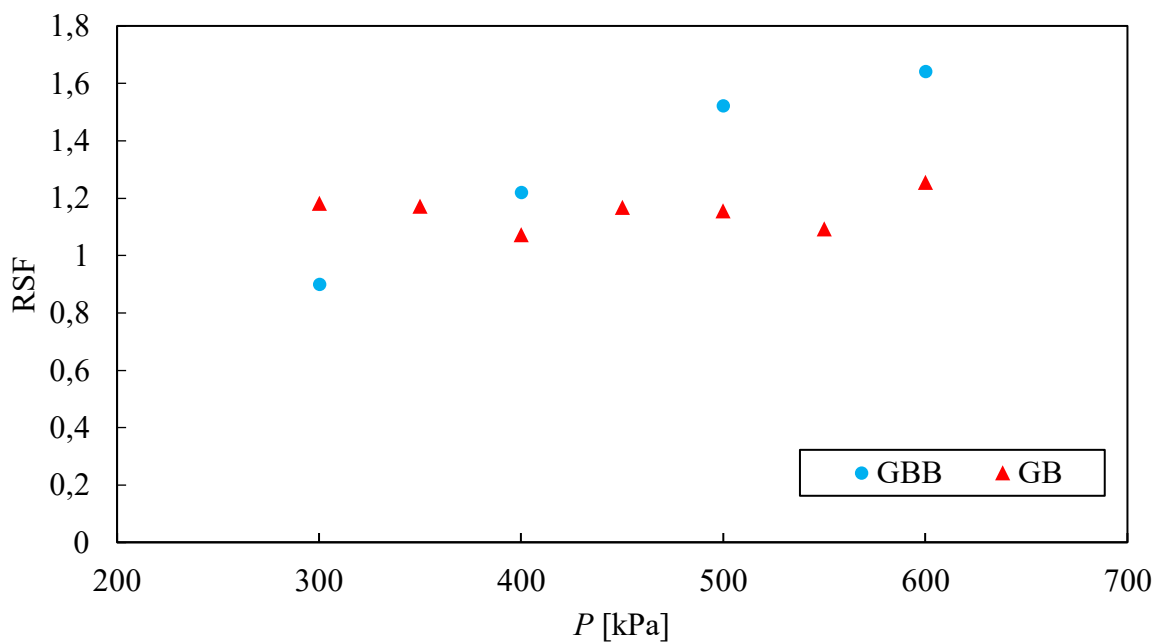
9.3 MIKROKULKI HYDROFILOWE A HYDROFOBOWE

W badaniach dotyczących porównania mikrokulek hydrofobowych GBB i hydrofilowych GB zastosowano złoża o klasie ziarnowej 100 – 150 μm . Emulsje przetłaczano przez membrany dynamiczne w przedziale ciśnień od 300 do 600 kPa. Na rysunkach 63 i 64 przedstawiono wpływ ciśnienia przetłaczania odpowiednio na średnice kropeł emulsji d_{32} oraz RSF. Można zauważyć, że dla złoża GBB wraz ze wzrostem ciśnienia przetłaczania średnica kropeł maleje, natomiast rośnie RSF. W przypadku złoża GB wartość RSF jest podobna dla badanego zakresu ciśnień, natomiast wyniki dotyczące średnic kropeł nie są jednoznaczne, co może świadczyć o częściowej koalescencji kropeł.

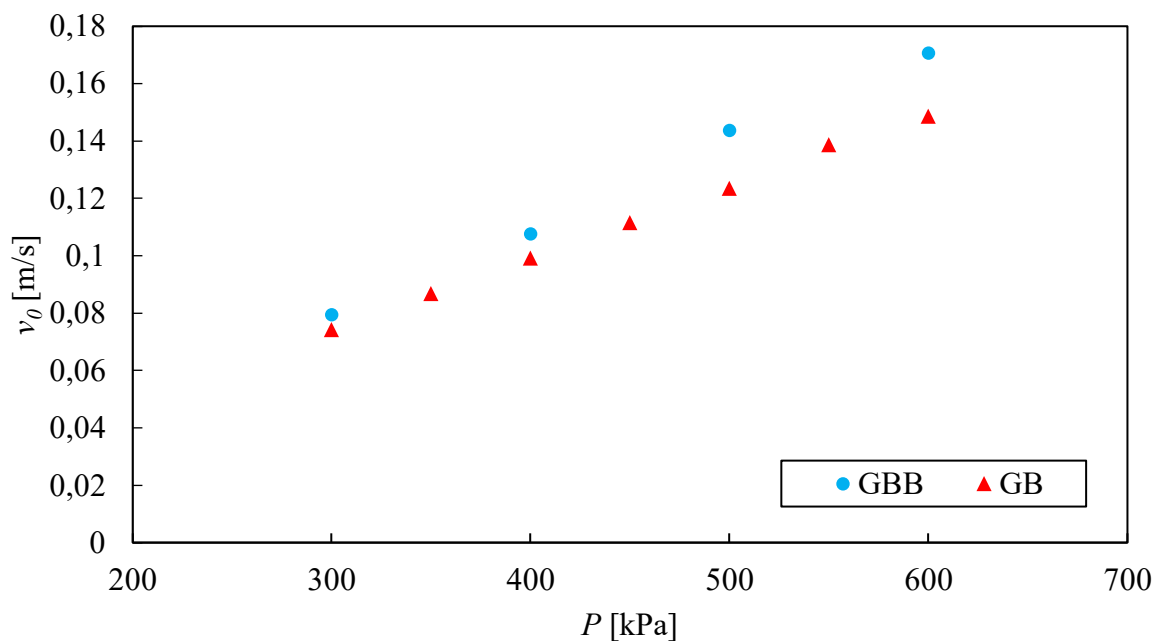


Rysunek 63 Wpływ ciśnienia przetłaczania na średnice kropeł emulsji wytworzonych przy użyciu złożeń GB i GBB o klasie ziarnowej 100 – 150 μm

Na rysunku 65 przedstawiono wpływ ciśnienia przetłaczania na pozorne prędkości przepływu. Można zauważyć, że zastosowanie złoża GBB prowadzi do uzyskania wyższych prędkości v_0 w porównaniu do złoża GB, co może wynikać z różnic w średnicy ziaren d_p oraz porowatości ε (tabela 14).

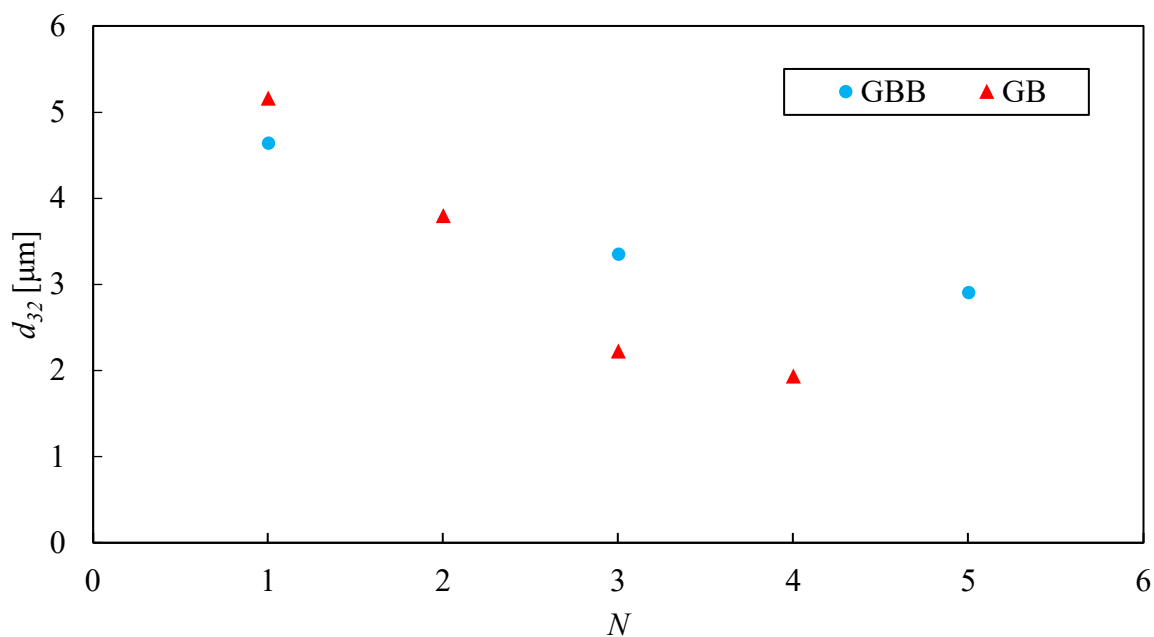


Rysunek 64 Wpływ ciśnienia przetłaczania na RSF emulsji wytworzonych przy użyciu złożeń GB i GBB o klasie ziarnowej 100 – 150 μm

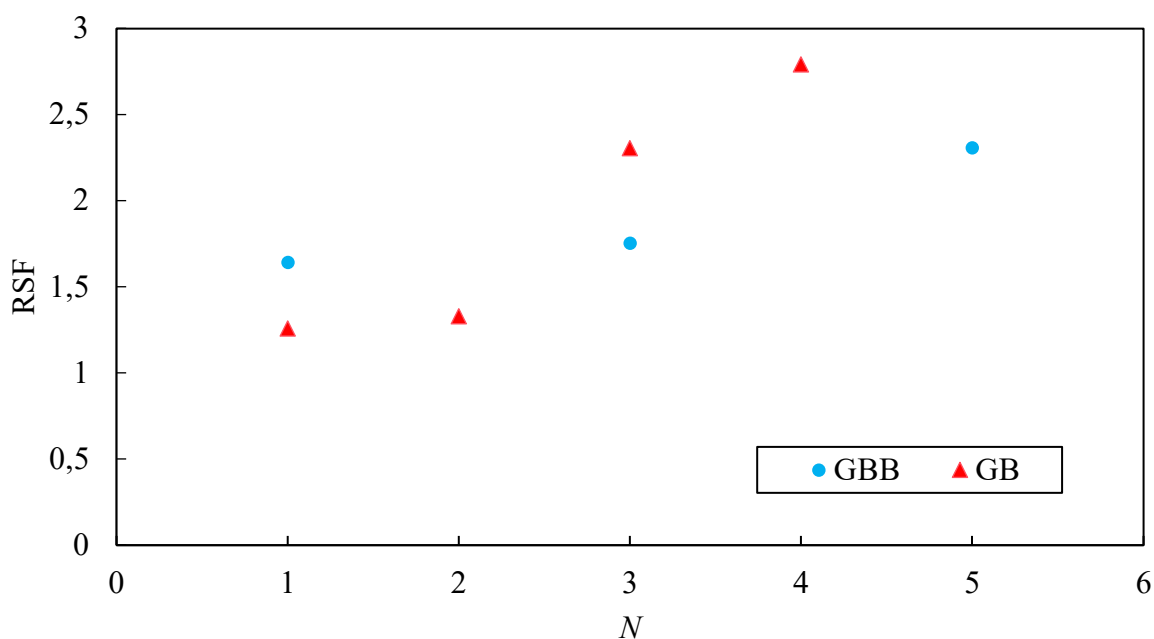


Rysunek 65 Wpływ ciśnienia przetłaczania na pozorną prędkość przepływu

Na rysunkach 66 i 67 przedstawiono wpływ kilkukrotnego przetłaczania emulsji przez membrany GB i GBB odpowiednio na średnice kropeł emulsji d_{32} oraz RSF. Można zauważyć, że kolejne przetłoczenia prowadzą do redukcji rozmiarów kropeł oraz wzrostu polidispersyjności.

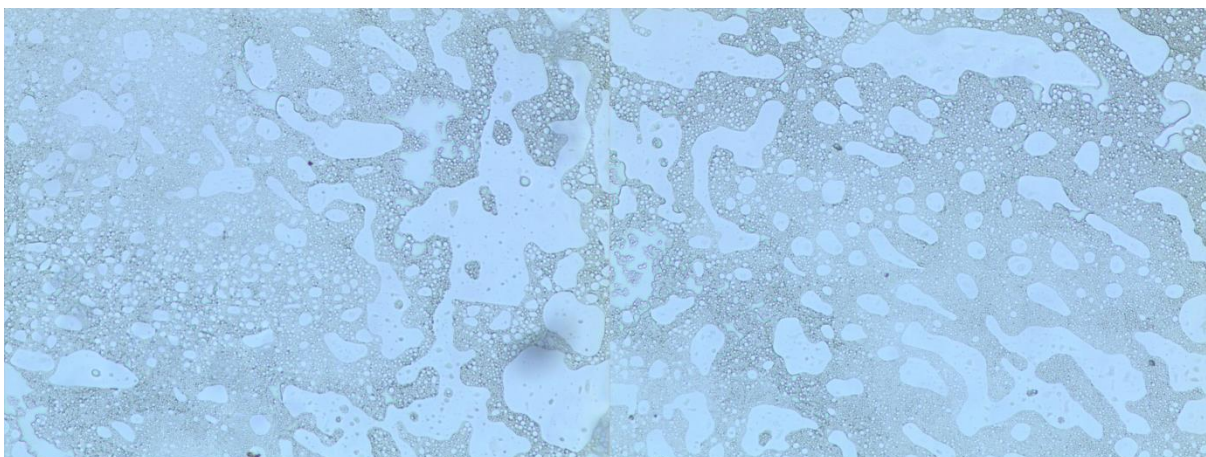


Rysunek 66 Wpływ ilości przetłoczeń na średnice kropeł emulsji

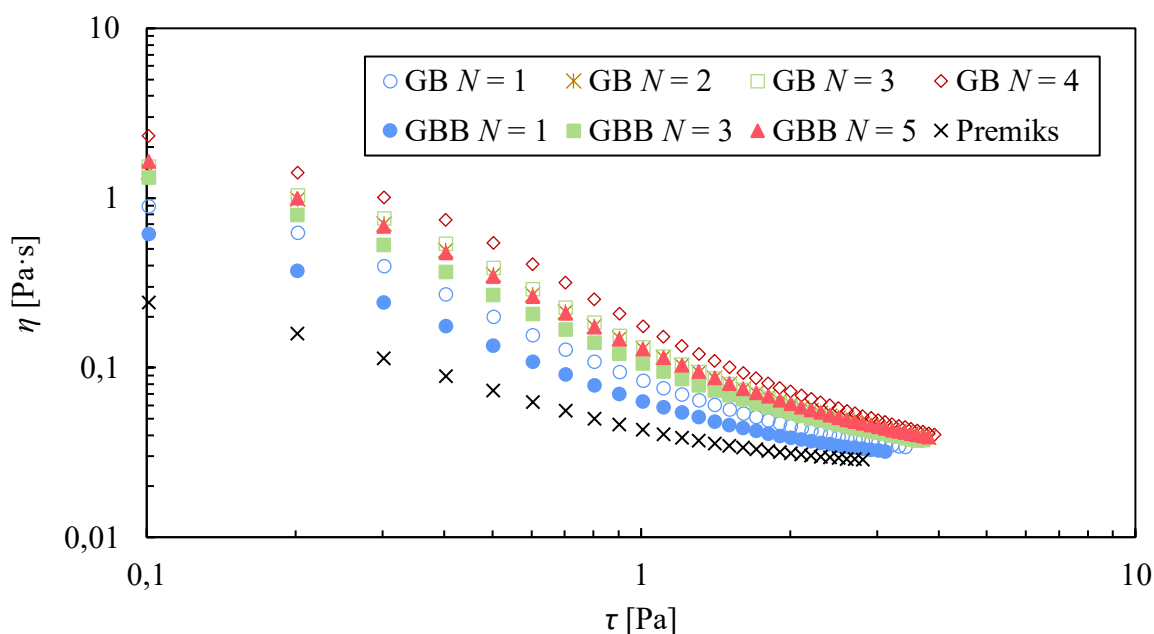


Rysunek 67 Wpływ ilości przetłoczeń na RSF emulsji

Z otrzymanych danych wynika, że złoże GB pozwala na otrzymanie emulsji o niższej średnicy kropeł. Obserwacje mikroskopowe emulsji wytworzonych z wykorzystaniem hydrofilowej membrany dynamicznej wykazały jednak występowanie obszarów zdominowanych przez fazę wodną (rysunek 68). Przepływ emulsji W/O przez membranę GB mógł doprowadzić do tego, że część kropeł uległa rozpadowi a część koalescencji co może wiązać się z hydrofilowymi właściwościami złoża.



Rysunek 68 Niekorzystne zjawisko występujące dla emulsji W/O powstałych przy użyciu membrany hydrofilowej GB



Rysunek 69 Krzywe lepkości premiksu oraz emulsji uzyskanych w wyniku kilkukrotnego przetłaczania przez szklane membrany hydrofilowe GB i hydrofobowe GBB

Na rysunku 69 przedstawiono krzywe lepkości premiksu oraz emulsji wytworzonych w wyniku przetłaczania przez membrany GB i GBB, natomiast w tabeli 18 zestawiono uzyskane parametry modelu Carreau (19). Z badań Pala [25] wynika, że właściwości reologiczne emulsji są silnie powiązane z wielkością kropeł, a redukcja rozmiaru kropeł prowadzi do znacznego wzrostu lepkości emulsji. Wszystkie badane emulsje okazały się być płynami rozrzedzanymi ścinaniem. Największe różnice pomiędzy poszczególnymi emulsjami widoczne są w zakresie niskich naprężeń ścinających. Lepkość zerowa emulsji rośnie wraz z kolejnymi przetłoczeniami, co jest powiązane ze zmniejszaniem się średnic kropeł. Przyrost

lepkości zerowej wraz z kolejnymi przetłoczeniami jest większy w przypadku emulsji wytworzonych przy użyciu membrany hydrofobowej co może sugerować, że kolejne przetłoczenia prowadzą do większej redukcji średnic kropeł w porównaniu z membraną hydrofilową.

Tabela 18 Porównanie parametrów reologicznych modelu Carreau (19) dla emulsji wytworzonych przy użyciu membran GB i GBB

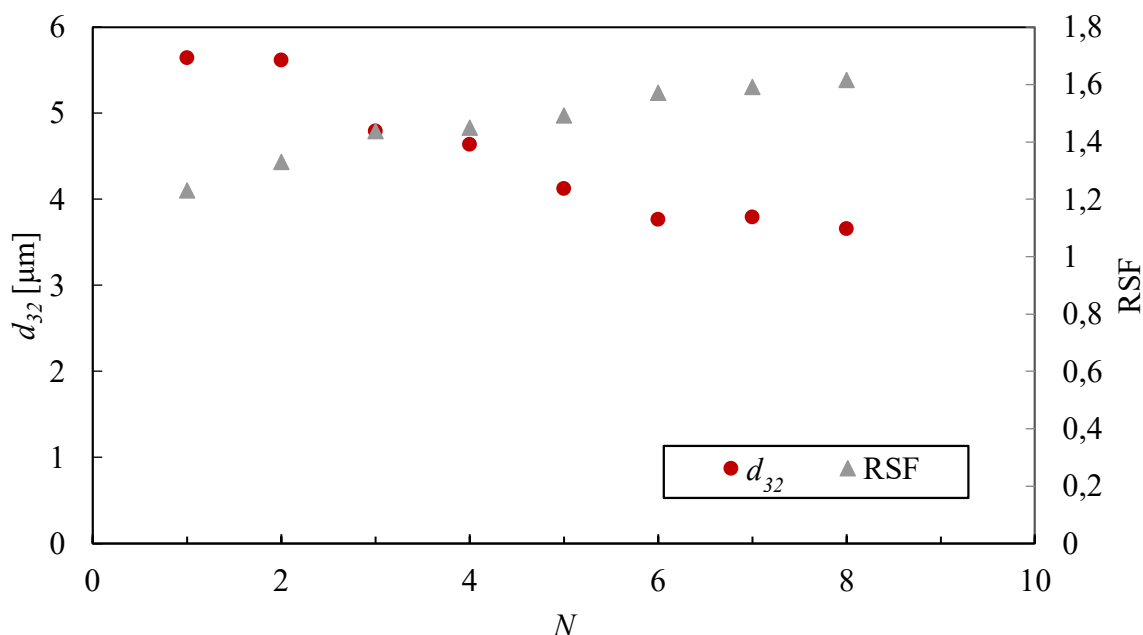
złoże	<i>N</i>	η_0 [Pa · s]	η_∞ [Pa · s]
	0	0,2690	0,0185
GB	1	0,8754	0,0172
GBB	1	0,7009	0,0169
GB	2	1,1315	0,0177
GB	3	1,1883	0,0151
GBB	3	1,4614	0,0171
GB	4	1,4490	0,0157
GBB	5	1,8282	0,0152

Otrzymane wyniki mogą świadczyć o tym, że kontakt kropeł emulsji W/O z hydrofilową powierzchnią membrany szklanej wywołuje ich koalescencję. Prawdopodobnie koalescencji ulegają głównie większe krople co prowadzi do uzyskiwania niższych wartości d_{32} . Emulsje wytworzone przy użyciu membrany GB mają więc tylko pozornie lepsze właściwości w porównaniu do membrany GBB. Tak samo jak w przypadku metod DME [108] i PME [141], wytwarzanie emulsji W/O metodą DMTS wymaga zastosowania hydrofobowych membran dynamicznych.

10 WYTWARZANIE EMULSJI W/O – MEMBRANY SZKLANE

Opracowane hydrofobowe membrany dynamiczne złożone z mikrokulek szklanych pozwoliły na przeprowadzenie badań eksperymentalnych mających na celu ocenę wpływu ciśnienia przetłaczania, parametrów membrany, czasu mieszania premiksu oraz składu emulsji na parametry emulsji W/O. Badania przeprowadzono dla emulsji modelowej, której fazą wodną był 3-procentowy (m/m) roztwór NaCl. Fazą olejową była nafta kosmetyczna z 5-procentowym (v/v) dodatkiem emulgatora Span 80. Emulsja o tym składzie nazywana będzie w dalszych rozdziałach emulsją pierwotną. Czas mieszania premiksu wynosił 300 s (z wyjątkiem wyników przedstawionych w rozdziale 10.3) co prowadziło do uzyskania emulsji wstępnej o średnicy kropli $d_{32} = 8,0 \pm 1,1 \mu\text{m}$ i RSF = 0,85 (rys. 60). Przeprowadzono również badania nad wpływem składu fazy olejowej na właściwości emulsji i przedstawiono je w rozdziale 10.4.

Wszystkie emulsje wytwarzano stosując wielostopniową emulgację membranową premiksu. Aby dobrać ilość wykonywanych przetłoczeń przeprowadzono eksperyment, w którym zastosowano 5 mm membranę dynamiczną składającą się z hydrofobowych mikrokulek szklanych o średnicy $d_p = 65 \mu\text{m}$.



Rysunek 70 Wpływ ilości przetłoczeń N na parametry emulsji

Eksperyment przeprowadzono dla ciśnienia przetłaczania 400 kPa. Emulsje przetłaczano przez membranę 8 razy. Po każdym przetłoczeniu oceniana była średnica kropli oraz względny

współczynnik rozpiętości RSF. Wpływ ilości przetłoczeń na te parametry przedstawiono na rysunku 70. Można zauważyć, że kolejne przetłoczenia prowadzą do obniżania się średnicy kropeł emulsji, aż do przetłoczenia 6. po którym średnica kropeł zmienia się nieznacznie. Parametr RSF rośnie wraz z kolejnymi przetłoczeniami. Na podstawie powyższego eksperymentu zdecydowano, że emulsje wytwarzane będą poprzez 5-krotne przetłaczanie przez membranę dynamiczną, przy czym ocena parametrów emulsji przeprowadzana będzie dla przetłoczenia 1., 3. oraz 5, co jest analogiczne do postępowania Nazira i współpracowników [2, 3] dla hydrofilowych membran składających się z cząstek kulistych.

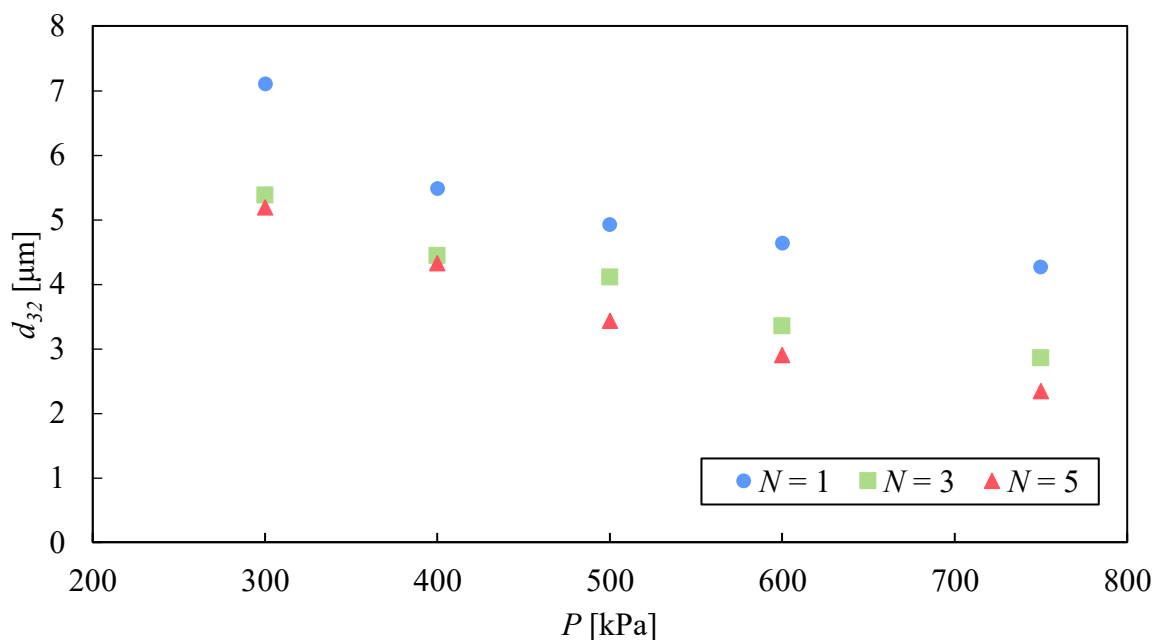
10.1 CIŚNIENIE PRZETŁACZANIA

W celu ustalenia wpływu ciśnienia przetłaczania na parametry otrzymywanych emulsji przeprowadzono eksperyment, w którym emulsje wstępne przetłaczano 5-krotnie przez membranę dynamiczną składającą się z 5 mm złoża hydrofobowych mikrokulek szklanych o średnicy 116 μm . Stosowano ciśnienia przetłaczania 300, 400, 500, 600 oraz 750 kPa. Uzyskane średnice kropeł, rozpiętości rozkładu kropeł oraz pozorne prędkości przepływu zestawiono w tabeli 19, natomiast na rysunku 71 zaprezentowano wpływ ciśnienia przetłaczania P na średnicę kropeł d_{32} .

Tabela 19 Wpływ ciśnienia przetłaczania na parametry emulsji oraz prędkość pozorną

P [kPa]	1. przetłoczenie			3. przetłoczenie			5. przetłoczenie		
	d_{32} [μm]	RSF	v_0 [m/s]	d_{32} [μm]	RSF	v_0 [m/s]	d_{32} [μm]	RSF	v_0 [m/s]
300	7,10	0,90	0,08	5,38	1,31	0,07	5,19	1,48	0,06
400	5,48	1,22	0,11	4,44	1,64	0,09	4,32	1,64	0,08
500	4,92	1,52	0,14	4,11	1,59	0,11	3,43	1,73	0,10
600	4,64	1,64	0,17	3,35	1,75	0,14	2,90	2,31	0,12
750	4,26	1,42	0,23	2,86	1,39	0,18	2,34	1,90	0,16

Wraz ze wzrostem przyłożonego ciśnienia maleje średnica kropeł emulsji. Kolejne przetłoczenia prowadzą do uzyskiwania coraz mniejszej średnicy kropeł. Można również zauważyć, że kolejne przetłoczenia prowadzą do spadku pozornej prędkości przepływu. Wartość RSF zwiększa się z kolejnymi przetłoczeniami. Wzrost ciśnienia w zakresie od 200 kPa do 600 kPa prowadzi do wzrostu polidispersyjności emulsji, podczas gdy dla wartości 750 kPa obserwowany jest spadek.



Rysunek 71 Wpływ ciśnienia przetłaczania na średnicę kropli emulsji W/O

Różnice pomiędzy wartościami RSF nie są istotne statystycznie.

10.2 PARAMETRY MEMBRANY

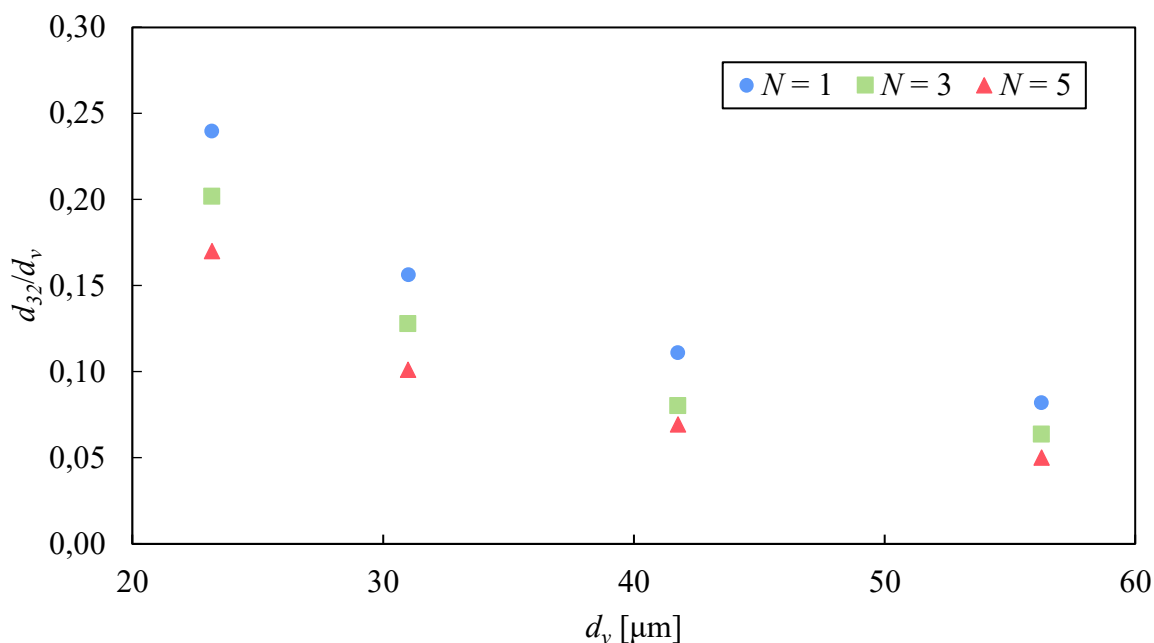
Ocenę wpływu parametrów membrany na właściwości emulsji przeprowadzono stosując złoża o 4 różnych średnicach cząstek i 5 różnych ich wysokościach. Zastosowane parametry oraz wyniki badań zestawiono w tabeli 20.

Tabela 20 Wpływ parametrów membrany dynamicznej na d_{32} , RSF i v_0

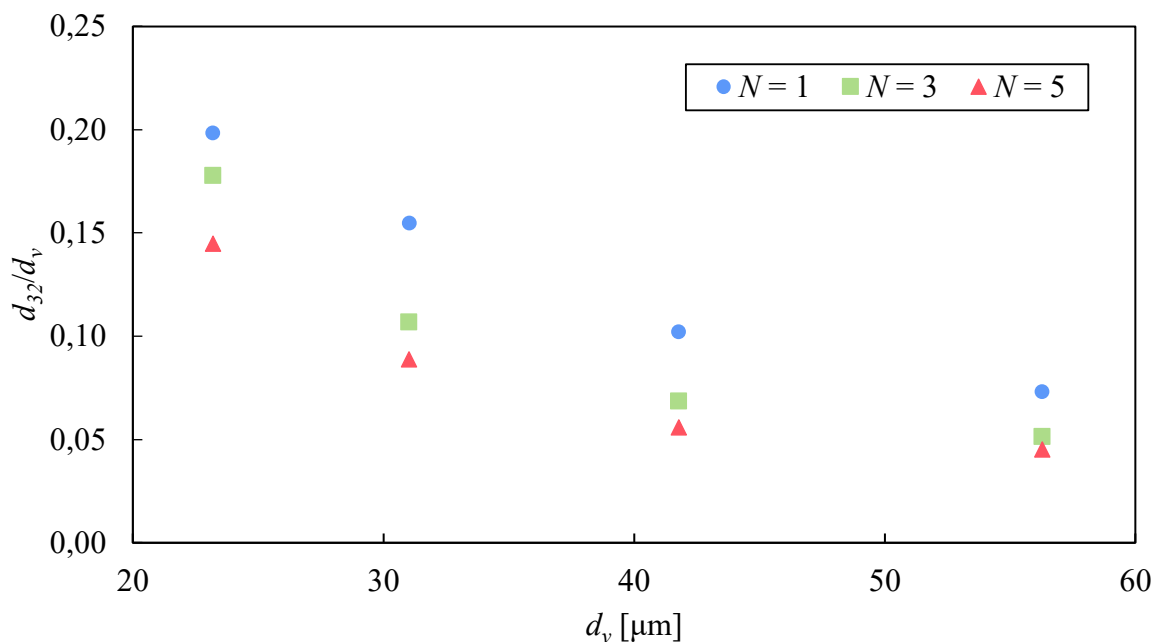
P [kPa]	H [mm]	d_p [μm]	1. przetłoczenie			3. przetłoczenie			5. przetłoczenie		
			d_{32} [μm]	RSF	v_0 [m/s]	d_{32} [μm]	RSF	v_0 [m/s]	d_{32} [μm]	RSF	v_0 [m/s]
600	5	64	5,56	1,31	0,07	4,68	1,55	0,05	3,94	1,56	0,05
750	5	64	4,60	1,20	0,08	4,12	1,63	0,07	3,36	1,45	0,06
600	5	86	4,85	1,54	0,10	3,97	1,69	0,09	3,14	1,32	0,08
750	5	86	4,80	1,38	0,14	3,31	1,35	0,11	2,76	1,66	0,10
200	1,5	116	6,59	1,30	0,15	6,22	1,57	0,13	6,08	1,97	0,11
600	1,5	116	3,63	1,93	0,43	2,45	3,24	0,34	2,09	2,93	0,29
250	2,5	116	6,33	1,35	0,16	5,25	2,47	0,13	4,36	2,16	0,11
600	2,5	116	4,32	1,91	0,31	3,02	1,79	0,25	2,63	1,97	0,23

<i>P</i> [kPa]	<i>H</i> [mm]	<i>d_p</i> [μm]	1. przetłoczenie			3. przetłoczenie			5. przetłoczenie		
			<i>d₃₂</i> [μm]	RSF	<i>v₀</i> [m/s]	<i>d₃₂</i> [μm]	RSF	<i>v₀</i> [m/s]	<i>d₃₂</i> [μm]	RSF	<i>v₀</i> [m/s]
400	5	116	5,48	1,22	0,11	4,44	1,64	0,09	4,32	1,64	0,08
600	5	116	4,64	1,64	0,17	3,35	1,75	0,14	2,90	2,31	0,12
750	5	116	4,26	1,42	0,23	2,86	1,39	0,18	2,34	1,90	0,16
600	7,5	116	5,31	1,43	0,12	4,10	1,64	0,09	3,50	1,77	0,09
600	10	116	5,27	1,26	0,09	4,36	1,66	0,08	3,94	1,78	0,07
750	10	116	4,68	1,17	0,12	4,11	1,70	0,09	3,08	1,82	0,08
600	5	156	4,61	1,51	0,29	3,58	1,60	0,21	2,83	2,04	0,19
750	5	156	4,12	1,36	0,34	2,90	1,82	0,27	2,54	2,57	0,25
20	0	-	7,88	0,87	0,12	6,40	1,27	0,11	6,03	1,08	0,11

Na rysunkach 72 i 73 przedstawiono wpływ średnicy hydraulicznej d_v na bezwymiarową średnicę kropel d_{32}/d_v uzyskane dla ciśnienia przetłaczania odpowiednio $P = 600$ kPa oraz $P = 750$ kPa oraz stałej wysokości $H = 5$ mm. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem średnicy hydraulicznej maleje średnica kropel. Wartości RSF utrzymują się na średnim poziomie $1,6 \pm 0,3$ a różnice nie są istotne statystycznie.

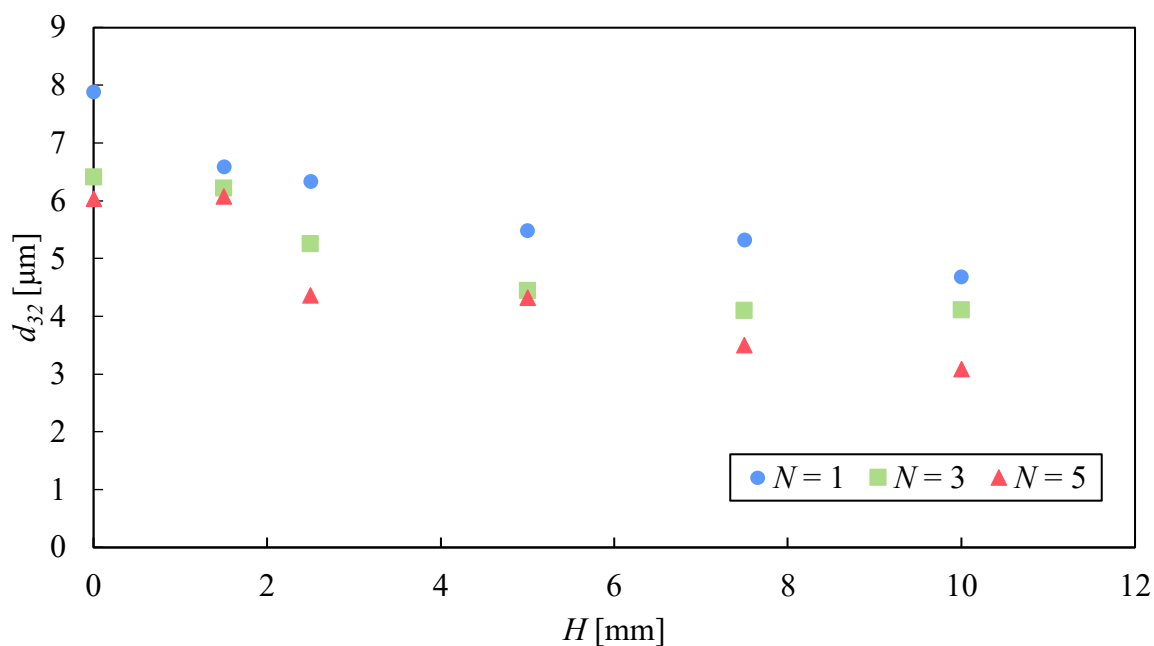


Rysunek 72 Wpływ średnicy hydraulicznej złoza na wartość bezwymiarowej średnicy kropel ($P = 600$ kPa)

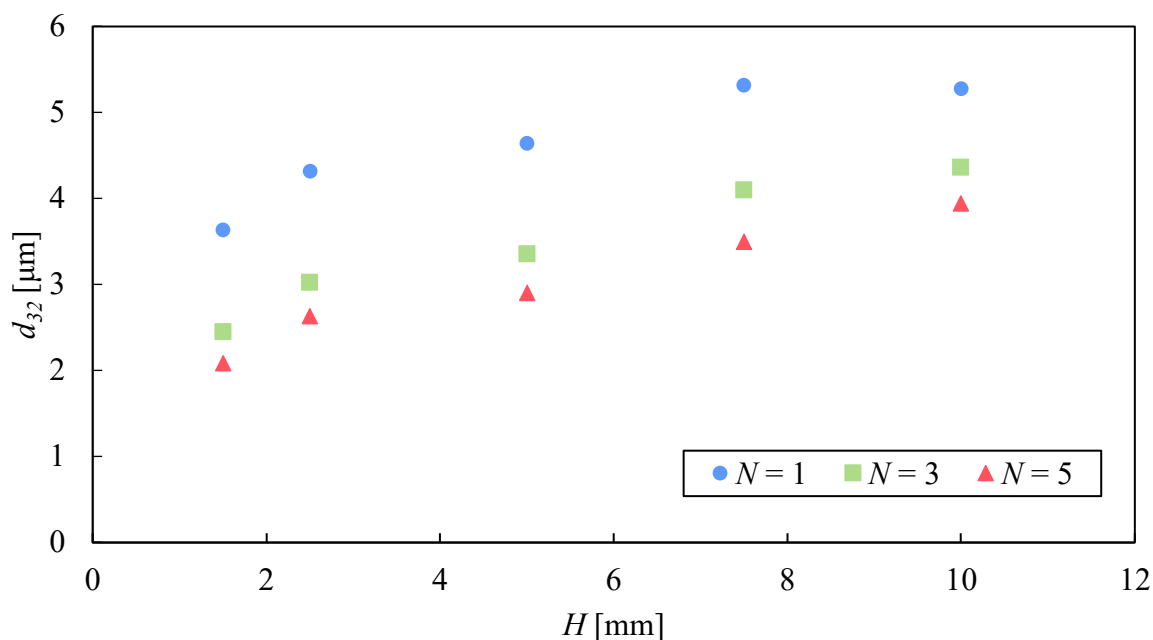


Rysunek 73 Wpływ średnicy hydraulicznej złoża na wartość bezwymiarowej średnicy kropeł ($P = 750$ kPa)

Na rysunkach 74 i 75 przedstawiono wpływ wysokości złoża H na średnicę kropeł d_{32} odpowiednio dla stałej prędkości przepływu $v_0 = 0,11 \pm 0,02$ m/s oraz ciśnienia przetłaczania $P = 600$ kPa. W tym przypadku zastosowano złożo porowate o średnicy $116 \mu\text{m}$. W przypadku przepływu o stałej prędkości przedstawiono również wyniki uzyskane dla przepływu przez samą siatkę ($H = 0$ mm).



Rysunek 74 Wpływ wysokości złoża na wartość średnicy kropeł ($v_0 = 0,11 \pm 0,02$ m/s)



Rysunek 75 Wpływ wysokości złoża na wartość średnicy kropeł ($P = 600$ kPa)

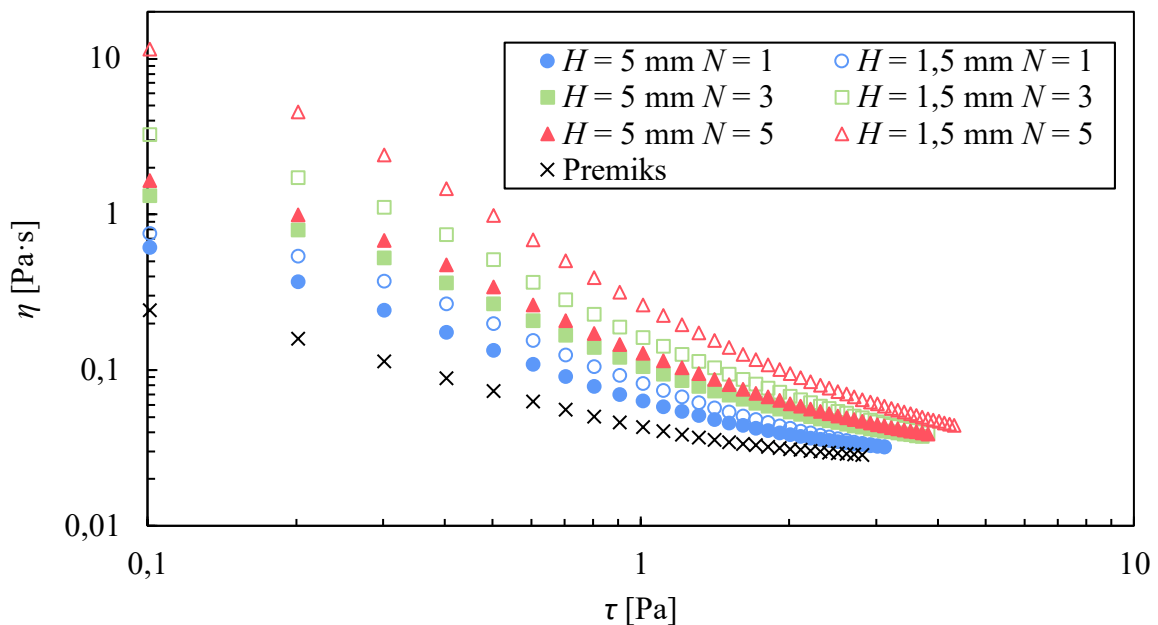
Ze względu na to, że stanowisko eksperymentalne umożliwiało dostosowywanie jedynie ciśnienia przetłaczania nie zaś natężenia przepływu, otrzymywane wartości v_0 dla różnych wysokości złoża były podobne, lecz nie jednakowe. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem wysokości złoża dla stałego ciśnienia rośnie średnica kropeł (rys. 75). Jednakże rozpatrując zależność $d_{32} = f(H)$ przy stałym natężeniu przepływu średnica kropeł maleje wraz ze wzrostem wysokości (rys. 74). Wynika z tego, że spadek średnicy kropeł wraz ze zmniejszaniem wysokości złoża dla przepływu stałociśnieniowego związany jest głównie z prędkością przepływu. Zwiększanie wysokości złoża działa więc pozytywnie na średnicę kropeł. Kolejne przetłoczenia prowadzą do wzrostu polidispersyjności emulsji (tabela 20). W przypadku przepływu stałociśnieniowego zaobserwowano spadek wartości RSF wraz ze wzrostem wysokości, natomiast w przypadku przepływu o stałym natężeniu przepływu nie zaobserwowano wpływu wysokości złoża na jednorodność emulsji.

Dla premiksu oraz dla emulsji wytworzonych przy użyciu 1,5 mm i 5 mm membrany dynamicznej o średnicy kulek $d_p = 116$ μm i ciśnieniu przetłaczania $P = 600$ kPa wyznaczono krzywe lepkości emulsji (rys. 76). Parametry reologiczne modelu Carreau (19) dla badanych emulsji zestawiono w tabeli 21. Uzyskane emulsje są płynami rozrzedzanymi ścinaniem. Prawdopodobnie wynika to m.in. z obecności agregatów w strukturze emulsji, które można zaobserwować na rysunku 77. Różnice pomiędzy poszczególnymi emulsjami najbardziej widoczne są przy niskich wartościach szybkości ścinania. Przetłaczanie premiksu

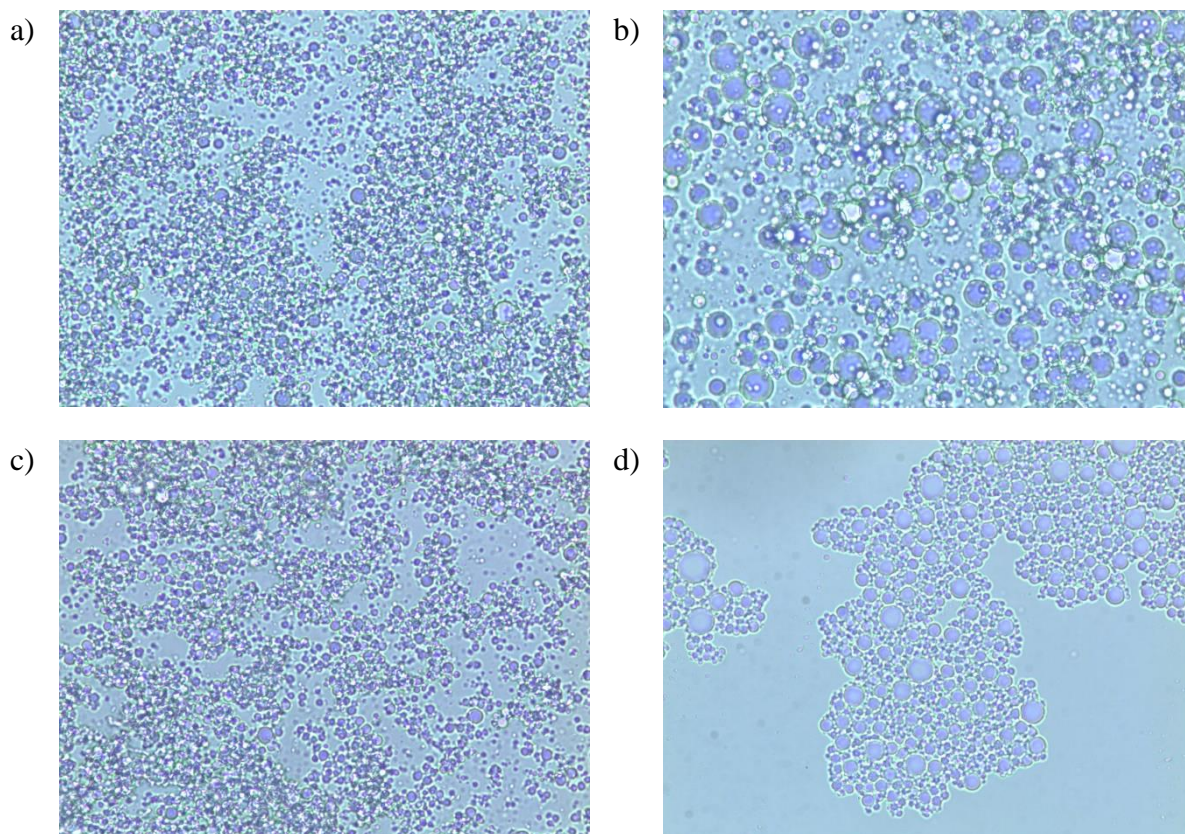
przez membranę doprowadziło do znacznego wzrostu lepkości emulsji. Emulsje przygotowane przy użyciu membrany dynamicznej o wysokości 1,5 mm charakteryzują się wyższą lepkością η_0 w porównaniu do emulsji przygotowanych dla membrany 5 mm. Tendencja ta dotyczy każdego przetłoczenia. Przy wysokich wartościach szybkości ścinania lepkość wszystkich emulsji dąży do podobnej wartości.

Tabela 21 Parametry reologiczne modelu Carreau (19) dla emulsji wytworzonych przy użyciu złoża GBB, $d_p = 116 \mu\text{m}$, $P = 600 \text{ kPa}$

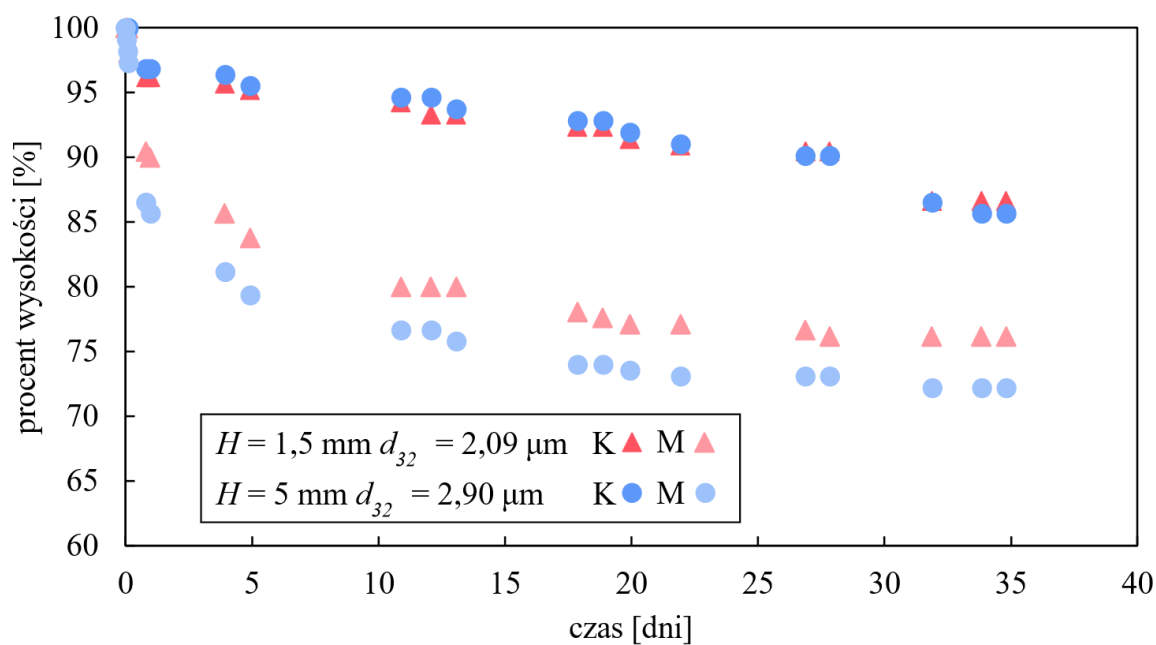
N	H [mm]	η_0 [Pa · s]	η_∞ [Pa · s]
0	0	0,2690	0,0185
1	5	0,7009	0,0169
1	1,5	0,8110	0,0127
3	5	1,4614	0,0171
3	1,5	3,7511	0,0135
5	5	1,8282	0,0152
5	1,5	14,954	0,0151



Rysunek 76 Krzywe płynięcia uzyskane dla premiksu oraz emulsji wytworzonych przy użyciu 1,5 mm i 5 mm membrany dynamicznej dla ciśnienia przetłaczania 600 kPa



Rysunek 77 Przykładowe zdjęcia mikroskopowe emulsji a) 2,5 mm złoża 116 μm , ciśnienie 600 kPa, 5. przetłoczenie, b) 5 mm złoża 116 μm , ciśnienie 300 kPa, 1. przetłoczenie, c) 5 mm złoża 157 μm , ciśnienie 750 kPa, 5. przetłoczenie, d) 5 mm złoża 116 μm , ciśnienie 600 kPa, 3. przetłoczenie



Rysunek 78 Wpływ wysokości złoża na proces sedymentacji emulsji uzyskanej po 5-krotnym przetłaczaniu przez 1,5 mm i 5 mm membranę dynamiczną, P = 600 kPa, K – warstwa klarowna, M – warstwa mętna

Na rysunku 78 przedstawiono wyniki przeprowadzonego testu sedymentacji emulsji wytworzonych przy użyciu membran dynamicznych o średnicy kulek $d_p = 116 \mu\text{m}$ oraz wysokości 1,5 mm i 5 mm dla ciśnienia przetłaczania $P = 600 \text{ kPa}$. Test trwał 35 dni. Można zauważyć, że badane emulsje różnią się w zakresie pojawiania się warstwy mętnej. Pojawia się ona szybciej w przypadku emulsji wytworzonej przy użyciu 5 mm membrany, co wynika z mniejszej średnicy kropeł. W żadnym przypadku nie doszło do pojawienia się warstwy fazy rozproszonej na dnie naczynia.

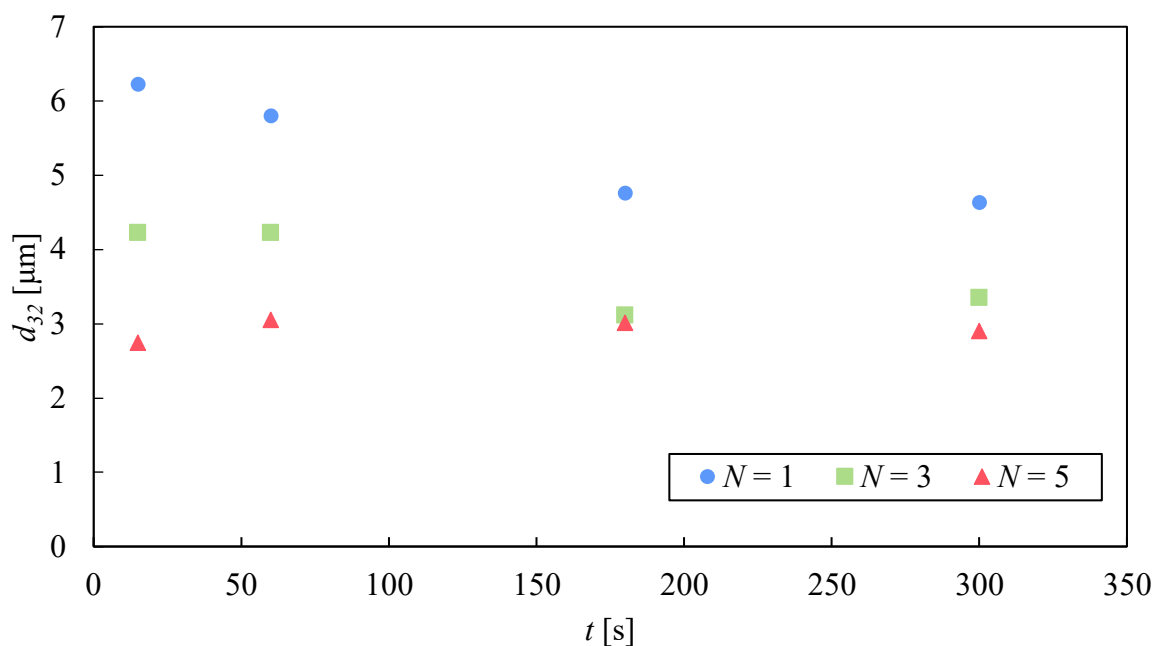
10.3 CZAS MIESZANIA PREMIKSU

Aby ocenić wpływ czasu mieszania premiksu na właściwości emulsji, emulsje wstępne wytwarzano dla różnych czasów mieszania t (15 s, 60 s, 180 s, 300 s). Następnie były one 5-krotnie przetłaczane przez membranę dynamiczną składającą się z 5 mm złoża hydrofobowych mikrokulek szklanych o średnicy 116 μm . Zastosowano ciśnienie przetłaczania 600 kPa. Uzyskane średnice kropeł d_{32} , współczynniki rozpiętości RSF oraz prędkości pozorne v_0 zestawiono w tabeli 22. Na rysunku 79 przedstawiono uzyskane zależności $d_{32} = f(t)$. Można zauważyć, że w przypadku pierwszego przetłoczenia średnica kropeł uzyskana dla najkrótszego i najdłuższego czasu mieszania znacznie się różni. Kolejne przetłoczenia prowadzą do zmniejszenia się różnic w średnicach kropeł emulsji wytworzonych dla różnych czasów mieszania. Różnice wartości średnic kropeł uzyskane w wyniku piątego przetłoczenia dla wszystkich czasów mieszania są nieistotne statystycznie.

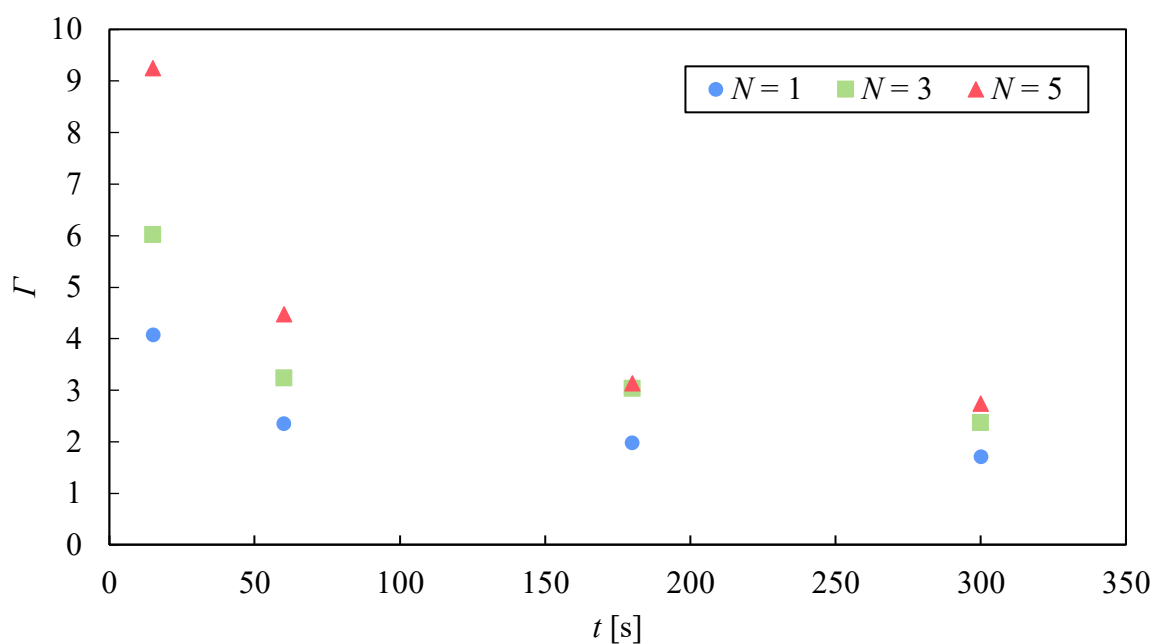
Tabela 22 Uzyskane średnice, rozpiętości oraz prędkości dla różnych czasów mieszania premiksu

t [s]	1. przetłoczenie			3. przetłoczenie			5. przetłoczenie		
	d_{32} [μm]	RSF	v_0 [m/s]	d_{32} [μm]	RSF	v_0 [m/s]	d_{32} [μm]	RSF	v_0 [m/s]
15	6,23	1,07	0,15	4,23	1,75	0,12	2,75	2,46	0,10
60	5,81	1,25	0,17	4,23	1,58	0,13	3,06	1,50	0,12
180	4,76	1,43	0,17	3,12	1,33	0,14	3,02	1,56	0,12
300	4,64	1,64	0,17	3,35	1,75	0,14	2,90	2,31	0,12

Kolejne przetłoczenia prowadzą do spadku jednorodności emulsji, przy czym największy wzrost wartości RSF zaobserwowano dla emulsji wytworzonej dla czasu mieszania premiksu 15 s.



Rysunek 79 Wpływ czasu mieszania premiksu t na średnicę kropeł d_{32} emulsji uzyskanych w wyniku 1, 3 i 5-krotnego przetłaczania przez membranę dynamiczną



Rysunek 80 Współczynniki dyspersji cieczy Γ uzyskane po 1. 3. i 5. przetoczeniu przez membranę dynamiczną

Wraz ze wzrostem czasu mieszania maleje średnica kropeł premiksu. Największe zmiany w rozmiarze kropeł zachodzą w początkowym okresie mieszania. Na rysunku 80 przedstawiono uzyskane wartości współczynników dyspersji cieczy Γ . Można zauważyć, że dla krótkich czasów mieszania osiągane są największe współczynniki Γ , co oznacza, że doszło do

największej redukcji kropeł pomiędzy premiksem a emulsją końcową. Skrócenie czasu mieszania przy jednoczesnym zastosowaniu wielostopniowej emulgacji membranowej prowadzi do uzyskania emulsji końcowej o podobnych właściwościach przy jednoczesnym uzyskiwaniu o wiele wyższych współczynników dyspersji cieczy.

10.4 SKŁAD EMULSJI

Celem badań przedstawionych w tym rozdziale było określenie wpływu składu emulsji na wielkość kropeł. Badanymi czynnikami były udział objętościowy fazy wewnętrznej ϕ , stężenie procentowe emulgatora w fazie ciągłej c_p , typ emulgatora oraz lepkość fazy ciągłej η_c . Wszystkie emulsje przygotowane były przy użyciu 5 mm membrany dynamicznej składającej się z hydrofobowych mikrokulek dla czasu mieszania 300 s i ciśnienia przetłaczania 600 kPa. Wyniki badań zestawiono w tabelach 23 i 24, a poszczególne wyniki omówiono poniżej.

Tabela 23 Wpływ składu emulsji – zestawienie wyników

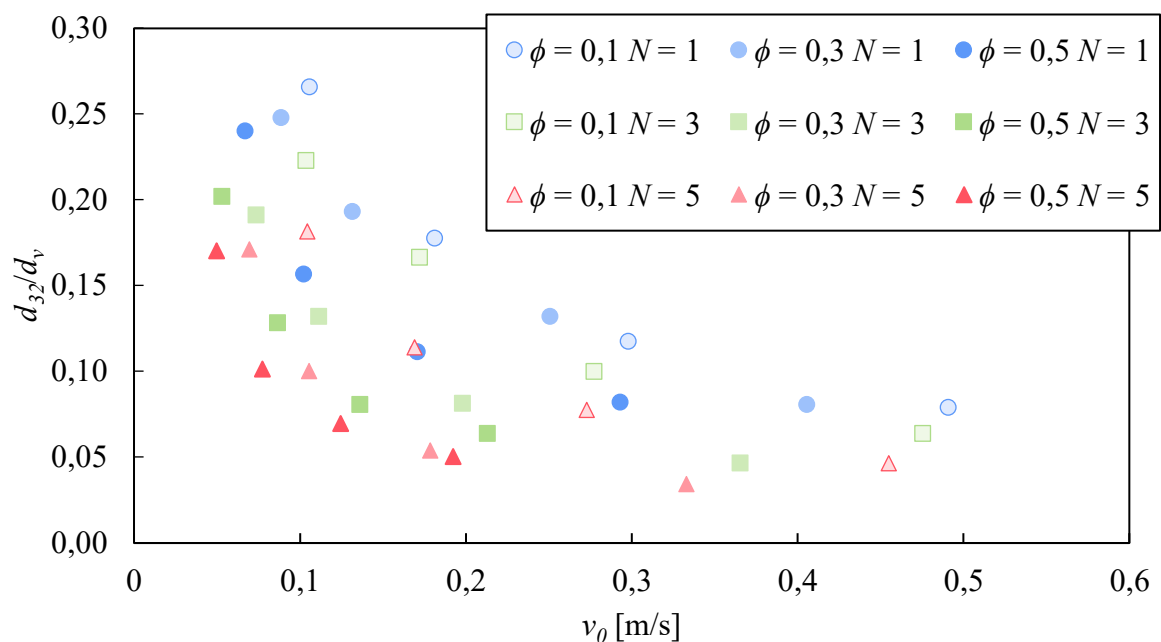
	1. przetłoczenie			3. przetłoczenie			5. przetłoczenie			
	d_p [μm]	d_{32} [μm]	RSF	v_0 [m/s]	d_{32} [μm]	RSF	v_0 [m/s]	d_{32} [μm]	RSF	v_0 [m/s]
$\phi = 0,1$	64	6,16	1,12	0,11	5,16	1,50	0,10	4,21	2,06	0,10
$\phi = 0,1$	86	5,50	1,85	0,18	5,15	1,53	0,17	3,54	1,98	0,17
$\phi = 0,1$	116	4,89	1,56	0,30	4,17	1,67	0,28	3,24	1,59	0,27
$\phi = 0,1$	156	4,43	1,71	0,49	3,57	1,84	0,48	2,61	1,24	0,45
$\phi = 0,3$	64	5,74	1,11	0,09	4,43	1,37	0,07	3,96	1,42	0,07
$\phi = 0,3$	86	5,98	1,43	0,13	4,08	1,54	0,11	3,10	1,31	0,11
$\phi = 0,3$	116	5,51	1,46	0,25	3,39	1,96	0,20	2,24	2,01	0,18
$\phi = 0,3$	156	4,52	1,94	0,41	2,61	1,36	0,37	1,92	2,55	0,33
$c_p = 1\%$	116	6,77	0,80	0,18	5,56	1,32	0,15	5,02	1,38	0,14
$c_p = 2,5\%$	116	6,73	1,19	0,18	5,37	1,39	0,15	4,75	1,68	0,14
$c_p = 10\%$	116	3,88	1,47	0,14	2,91	1,23	0,11	2,23	2,19	0,10
HLB = 3,05	64	7,07	0,88	0,05	5,58	1,30	0,04	4,76	1,62	0,04
HLB = 3,05	116	6,04	1,15	0,16	4,40	1,63	0,13	4,55	1,65	0,12
HLB = 3,05	156	5,46	1,30	0,26	4,16	1,77	0,21	3,47	1,62	0,19
HLB = 1,8	64	9,99	0,93	0,06	9,21	1,02	0,05	8,25	0,90	0,04
HLB = 1,8	116	9,31	0,91	0,18	8,48	0,95	0,15	8,54	1,12	0,14

	1. przetłoczenie				3. przetłoczenie			5. przetłoczenie		
	d_p	d_{32}		v_0	d_{32}		v_0	d_{32}		v_0
	[μm]	[μm]	RSF	[m/s]	[μm]	RSF	[m/s]	[μm]	RSF	[m/s]
HLB = 1,8	156	8,20	0,69	0,29	7,41	0,92	0,25	7,34	0,91	0,23
$\eta_d/\eta_c = 0,04$	116	8,33	1,64	0,03	4,50	1,72	0,02	3,45	1,64	0,02
$\eta_d/\eta_c = 0,06$	116	5,27	1,50	0,04	4,07	2,61	0,02	2,98	1,29	0,02
$\eta_d/\eta_c = 0,12$	116	5,29	1,50	0,06	3,60	1,63	0,05	3,15	1,07	0,04

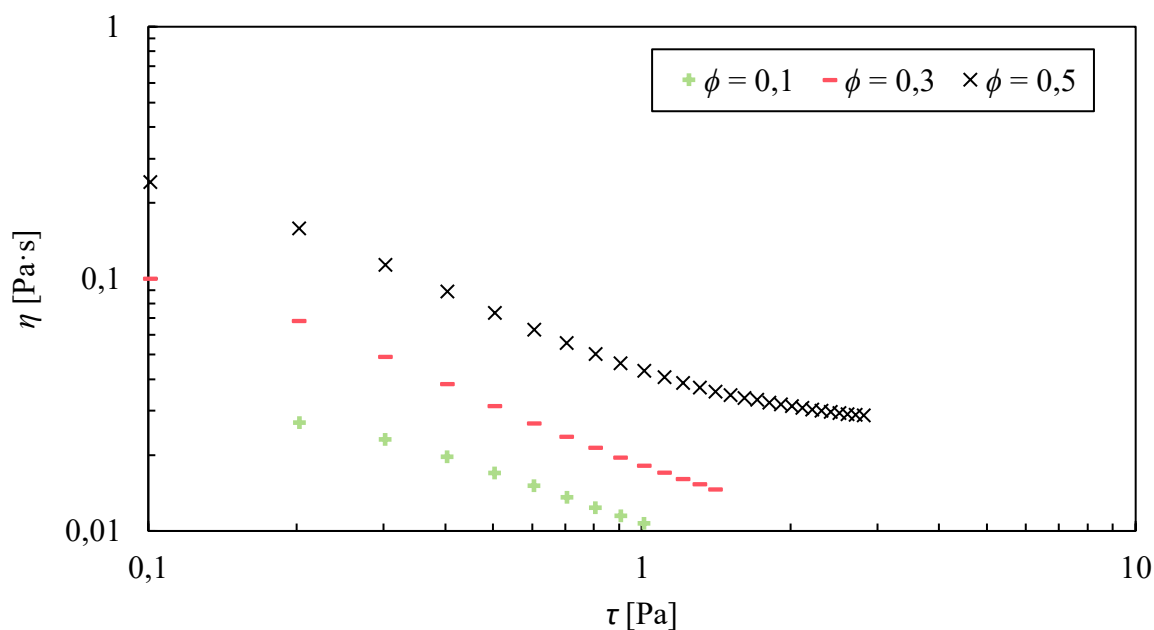
Tabela 24 Parametry reologiczne modelu Carreau (19) dla premiksów

c_p [%]	Span	ϕ	η_0 [Pa · s]	η_∞ [Pa · s]
1	80	0,5	0,15725	0,020348
5	80	0,1	0,03111	0,002270
5	80	0,3	0,11685	0,004121
5	80/85	0,5	0,37879	0,023525
5	85	0,5	0,38456	0,018887
10	80	0,5	0,62081	0,021415

Ocenę wpływu zawartości fazy rozproszonej na średnicę kropeł emulsji określono w oparciu o wyniki eksperymentów, w których przetłaczano emulsje o udziale objętościowym $\phi = 0,1$ oraz $\phi = 0,3$ przez złoża cząstek o średnicach 64 μm , 86 μm , 116 μm oraz 156 μm . Uzyskane bezwymiarowe średnice kropeł w zależności od pozornej prędkości przepływu przedstawiono na rysunku 81 w zestawieniu z wynikami dla emulsji pierwotnej o udziale objętościowym $\phi = 0,5$, natomiast na rysunku 82 przedstawiono krzywe lepkości premiksów tych emulsji. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem udziału objętościowego fazy ciągłej rośnie lepkość premiksu. Co więcej, w przypadku emulsji o niższej zawartości fazy rozproszonej uzyskiwane są znacznie wyższe pozorne prędkości przepływu v_0 . Zakres otrzymywanych bezwymiarowych średnic kropeł dla każdego ϕ jest podobny. Co więcej, w trakcie pracy nad emulsjami zauważono, że emulsje o $\phi = 0,1$ i $\phi = 0,3$ charakteryzują się wysoką wrażliwością na rozdział grawitacyjny i w ciągu kilkadziesiąt minut z emulsji wydziela się warstwa mętna o objętości w przybliżeniu równej objętości fazy ciągłej.



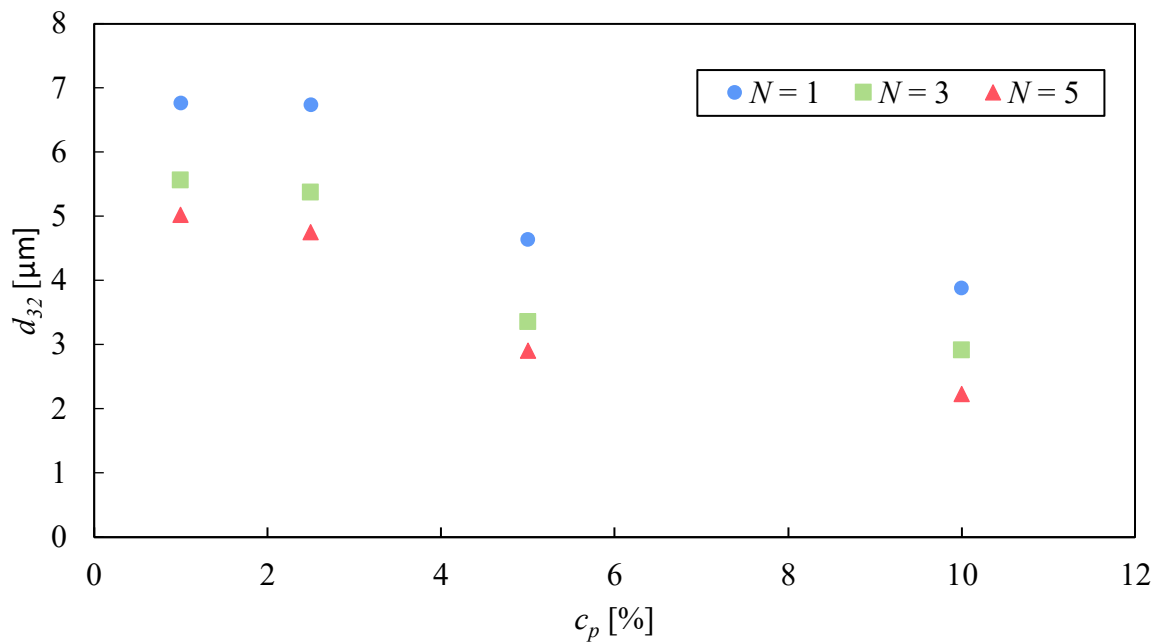
Rysunek 81 Wpływ udziału objętościowego fazy wewnętrznej ϕ na bezwymiarową średnicę kropeł



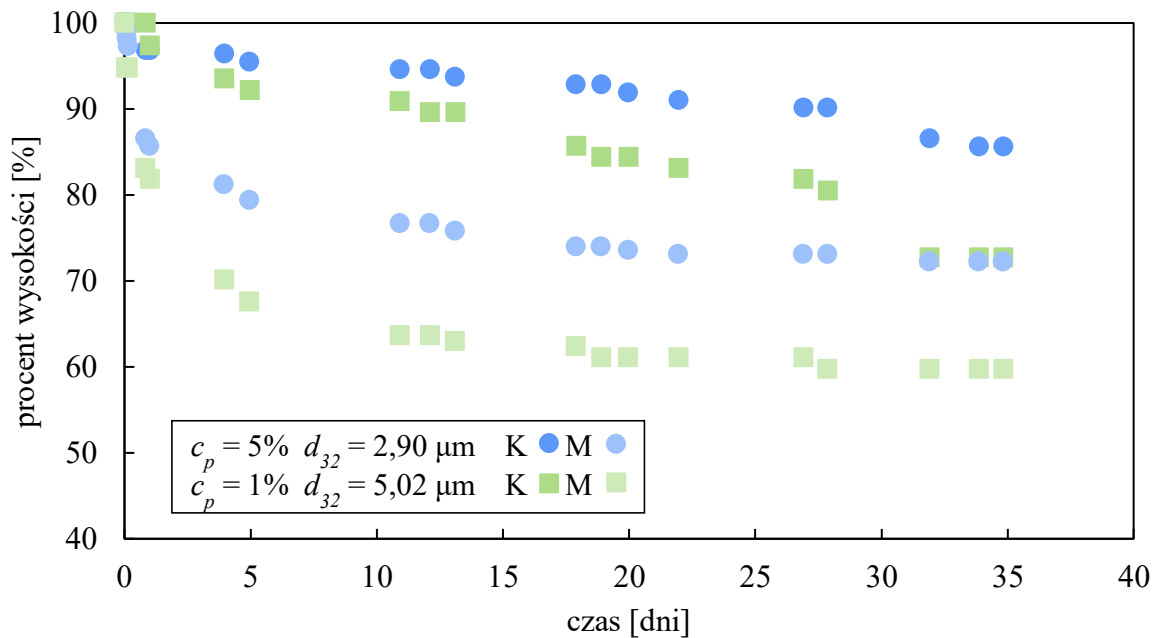
Rysunek 82 Wpływ udziału objętościowego fazy wewnętrznej ϕ na lepkość premiksów

Kolejnym badanym czynnikiem było stężenie emulgatora. Przygotowano emulsje o zawartości $c_p = 1\%$, $c_p = 2,5\%$ oraz $c_p = 10\%$ emulgatora Span 80 w fazie ciągłej przy użyciu złoza $116 \mu\text{m}$. Uzyskane średnice kropeł w zależności od stężenia emulgatora przedstawiono na rysunku 83 w zestawieniu z danymi dla emulsji pierwotnej. Można zauważyć, że dla stężenia $c_p \leq 5\%$ średnica kropeł emulsji znacznie maleje wraz ze wzrostem stężenia

emulgatora. Dla stężenia $c_p > 5\%$ zmiany w średnicy kropeł wraz ze wzrostem stężenia są niewielkie.



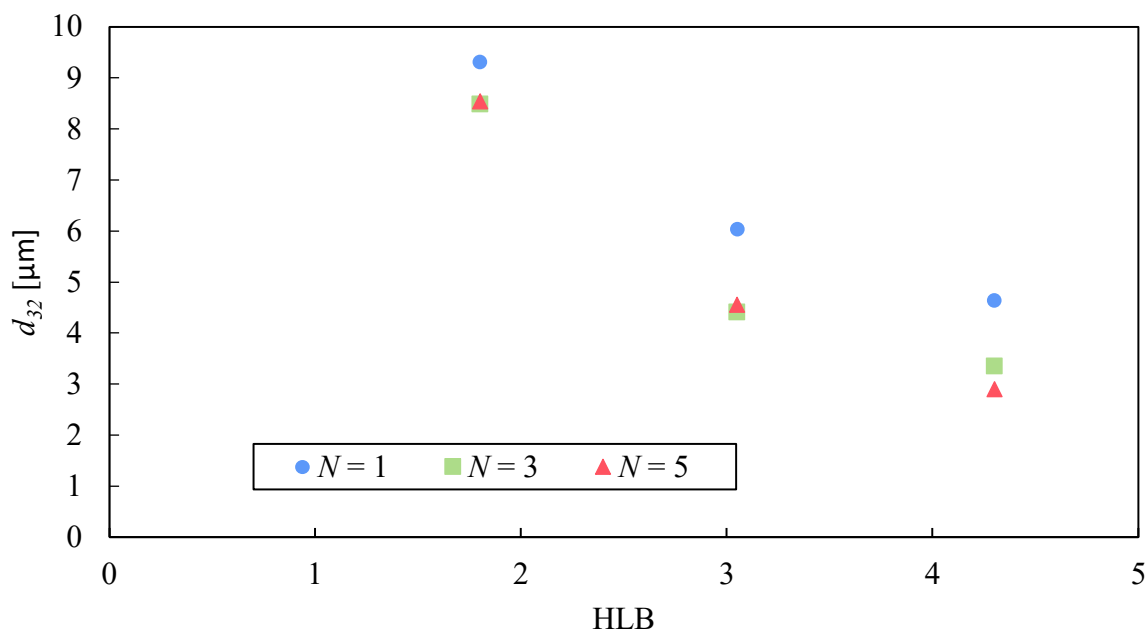
Rysunek 83 Wpływ stężenia emulgatora na średnicę kropeł



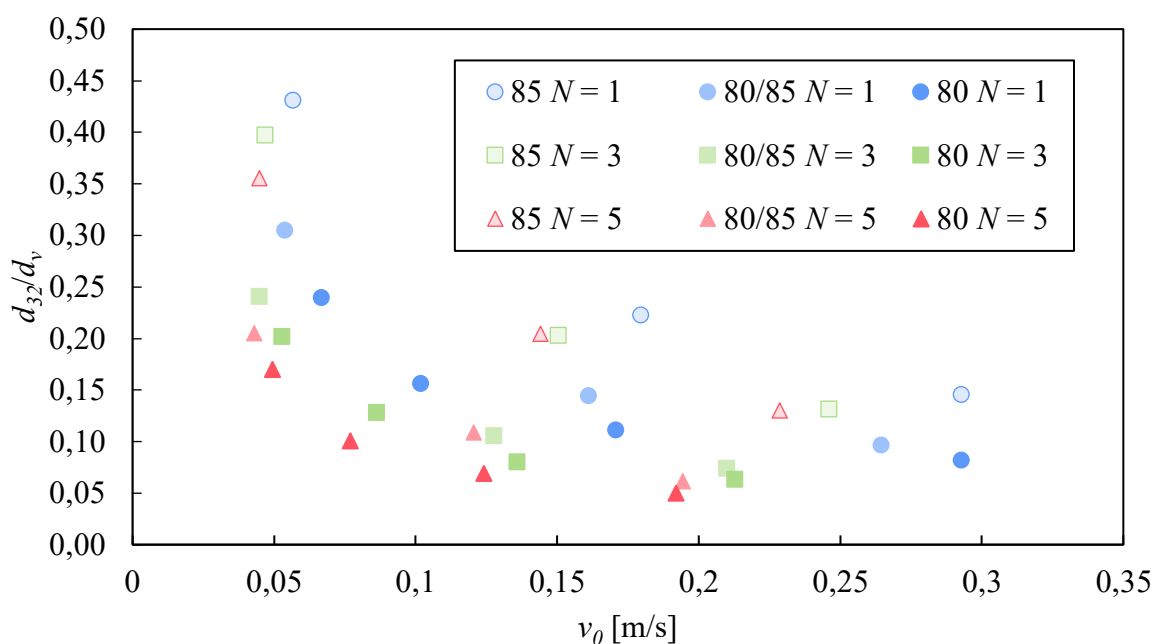
Rysunek 84 Wpływ stężenia emulgatora na sedymentację emulsji, K – warstwa klarowna, M – warstwa mętna

Przeprowadzono również test sedymentacji emulsji o stężeniu emulgatora $c_p = 1\%$ uzyskanej po 5 przetłoczeniu przez membranę i zestawiono z wynikami dla emulsji o stężeniu emulgatora

$c_p = 5\%$ na rysunku 84. Różnice pomiędzy emulsjami widoczne są zarówno w szybkości wydzielania się warstwy mętnej jak i klarownej. Emulsja o stężeniu emulgatora $c_p = 5\%$ charakteryzuje się większą stabilnością na rozdział grawitacyjny niż emulsja o stężeniu emulgatora $c_p = 1\%$. W żadnym przypadku nie doszło do wydzielenia się warstwy fazy rozproszonej.



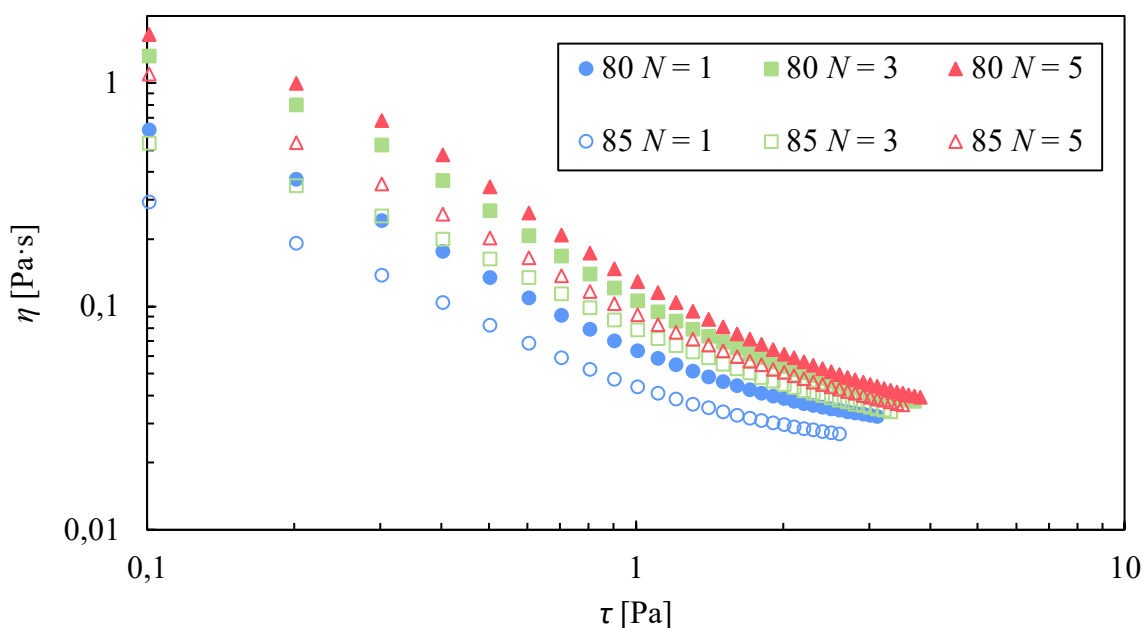
Rysunek 85 Wpływ rodzaju emulgatora na średnice kropeł emulsji (złoże 116 μm)



Rysunek 86 Wpływ rodzaju emulgatora Span na bezwymiarową średnicę kropeł emulsji

Zbadano również wpływ stężenia emulgatora na lepkość premiksu. Na rysunku 90 można zauważyć, że wraz ze wzrostem c_p rośnie lepkość emulsji wstępnej.

Typ emulgatora był kolejnym rozważanym czynnikiem wpływającym na właściwości emulsji. Aby ocenić jego wpływ przygotowano emulsje, w których rolę emulgatora pełnił Span 85 oraz mieszanina Spanu 80 i Spanu 85 (1:1 v/v) z zastosowaniem złożeń o średnicy 64 μm , 116 μm oraz 156 μm . Na rysunku 85 przedstawiono uzyskane średnice kropeł w zależności od HLB emulgatora (tylko dla złoża o średnicy 116 μm), natomiast na rysunku 86 przedstawiono wpływ pozornej prędkości przepływu na bezwymiarowe średnice kropeł. Można zauważyć, że dodatek emulgatora Span 85 prowadzi do uzyskania emulsji o większej średnicy kropeł. Całkowite zastąpienie emulgatora Span 80 przez Span 85 prowadzi do dalszego wzrostu średnic kropeł. Zakres uzyskiwanych pozornych prędkości przepływu v_0 jest podobny. Na rysunku 87 przedstawiono wpływ rodzaju emulgatora Span na lepkość emulsji uzyskiwanej po 1, 3 oraz 5 przetłoczeniach przez membranę dynamiczną zbudowaną z 5 mm złoża o średnicy ziaren $d_p = 116 \mu\text{m}$, natomiast w tabeli 25 zestawiono parametry modelu Carreau (19) tych emulsji.



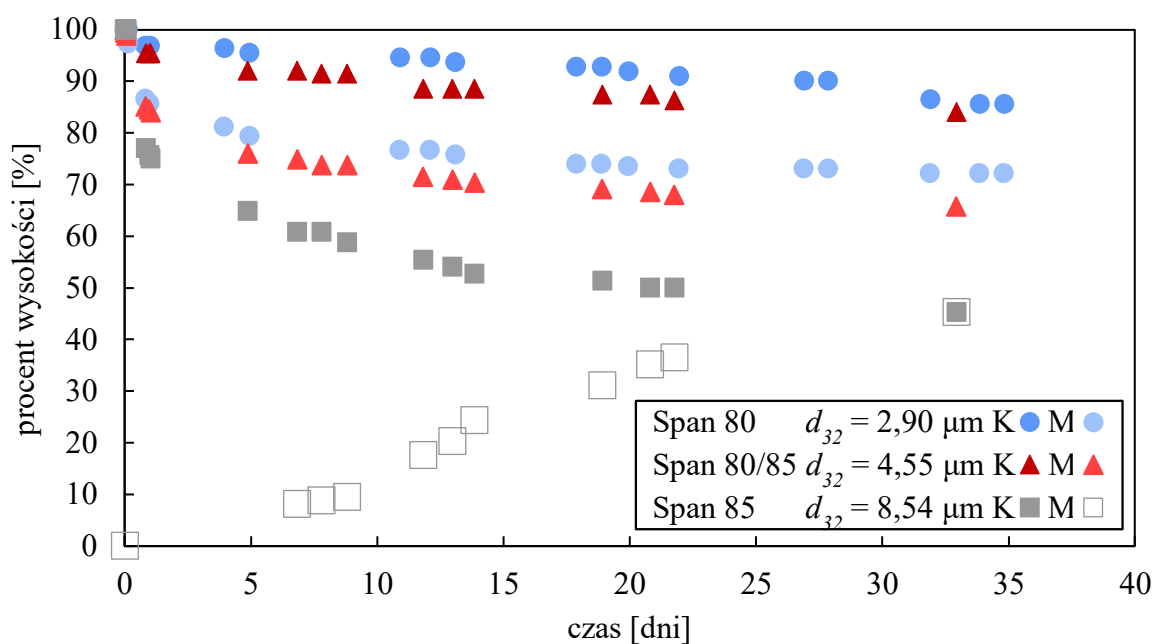
Rysunek 87 Wpływ rodzaju emulgatora Span na lepkość emulsji uzyskiwanej po 1, 3 oraz 5 przetłoczeniach przez membranę dynamiczną

Różnice pomiędzy poszczególnymi emulsjami widoczne są w zakresie niskich naprężeń ścinających. Można zauważyć, że emulsje uzyskiwane z wykorzystaniem Spanu 85 charakteryzują się niższą lepkością w porównaniu do emulsji zawierających Span 80, co można powiązać z większym rozmiarem kropeł (rys 86).

Tabela 25 Porównanie parametrów reologicznych modelu Carreau (19) dla emulsji, w których jako emulgator zastosowano Span 80 i Span 85

N	Span	η_0 [Pa · s]	η_∞ [Pa · s]
1	80	0,7009	0,0169
1	85	0,2453	0,0158
3	80	1,4614	0,0171
3	85	0,3404	0,0158
5	80	1,8282	0,0152
5	85	0,5416	0,0168

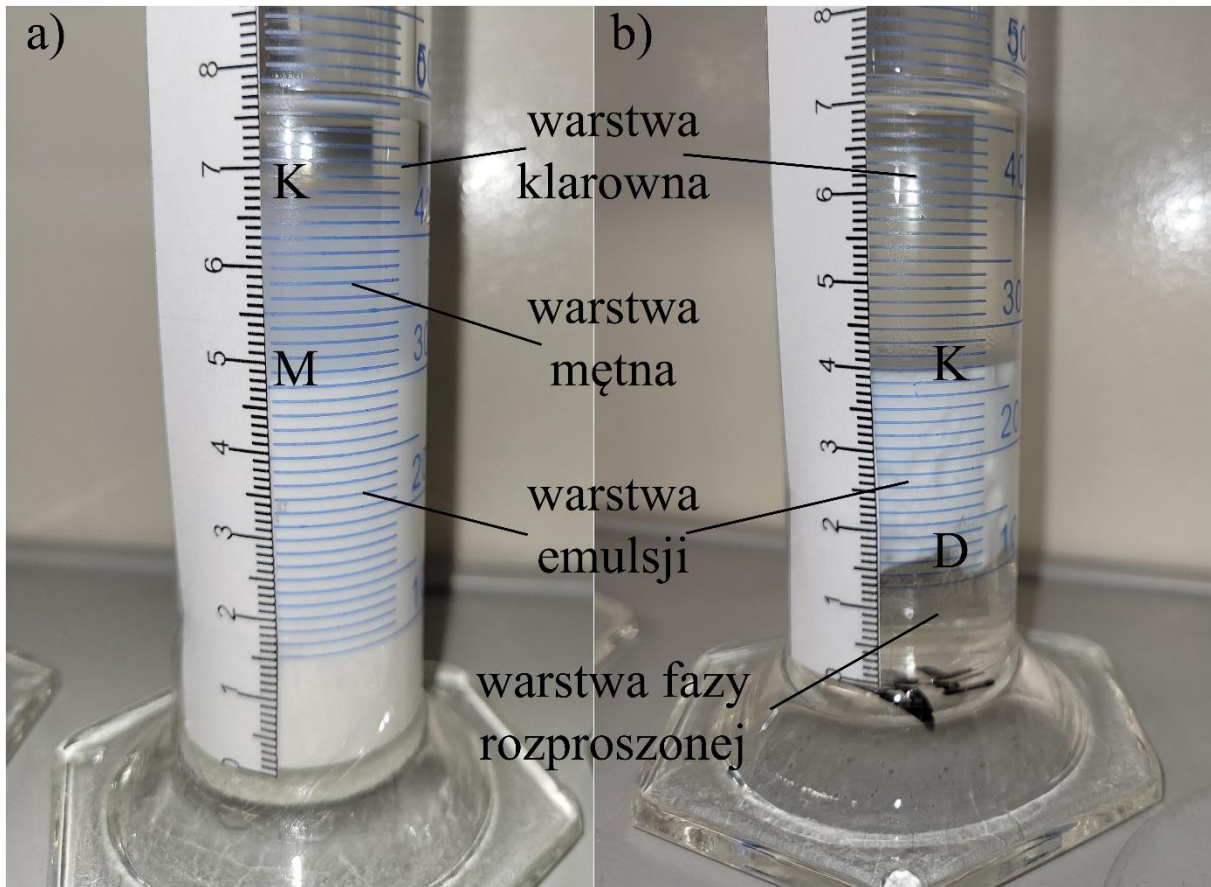
Prócz pomiaru wielkości kropeł oraz badań reologicznych przeprowadzono test sedymentacji, w którym porównywano rozdział grawitacyjny emulsji zawierającej 5% emulgatora Span 85 oraz 5% mieszaniny emulgatorów Span 80 i Span 85 (1:1 v/v).



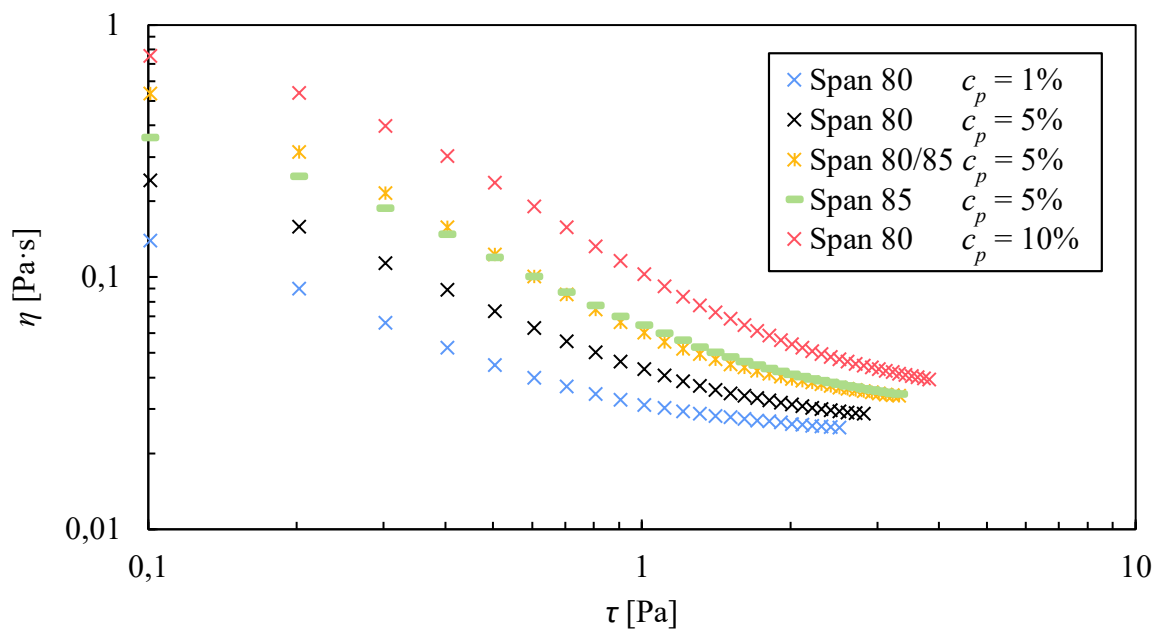
Rysunek 88 Wpływ rodzaju emulgatora na sedymentację emulsji, K – warstwa klarowna, M – warstwa mętna

Emulsje przygotowano w wyniku 5-tego przetłoczenia przez 5-milimetrową membranę składającą się ze złoża o średnicy $d_p = 116 \mu\text{m}$. Wyniki przedstawiono na rysunku 88 w zestawieniu z wynikami dla emulsji pierwotnej. Wraz ze wzrostem zawartości emulgatora Span 85 rośnie podatność emulsji na rozdział grawitacyjny. Można zauważyć, że emulsja

zawierająca tylko emulgator Span 85 sedymentuje w inny sposób niż emulsje zawierające Span 80, a mianowicie nie powstaje warstwa mętna (rys 89).



Rysunek 89 Sedymentacja emulsji, w której jako emulgator zastosowano Span 80 (a) oraz Span 85 (b)

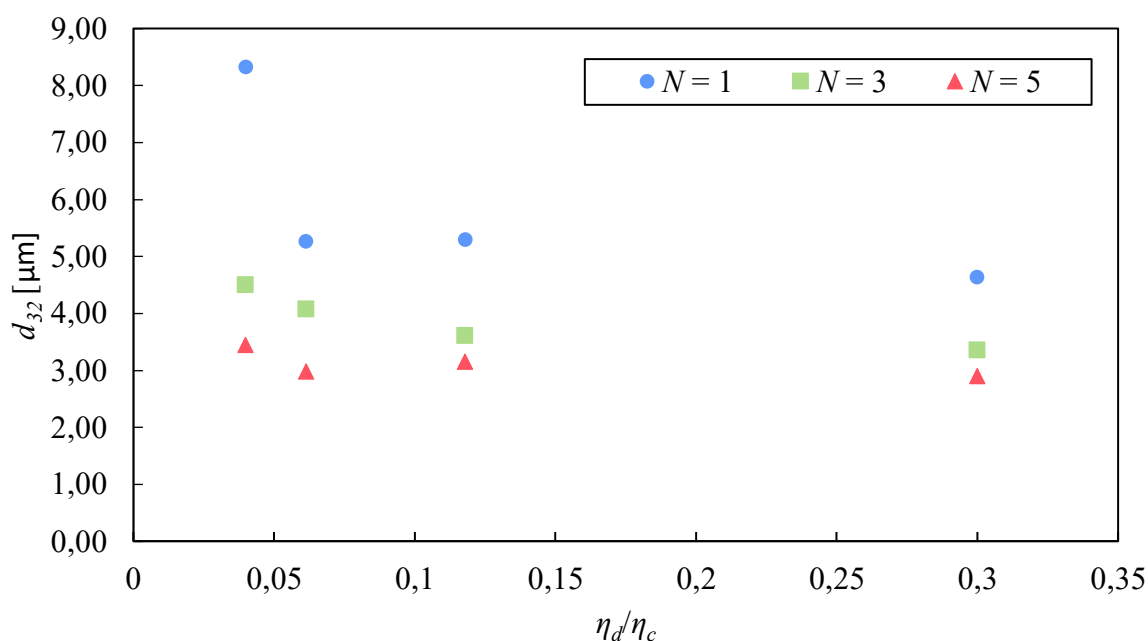


Rysunek 90 Wpływ rodzaju i stężenia emulgatora na lepkość premiksu

Co więcej, w przypadku tej emulsji doszło do wydzielania się warstwy fazy rozproszonej na dnie naczynia, czego nie zaobserwowano w przypadku 2 pozostałych emulsji, a po 33 dniach obserwacji doszło do jej całkowitego rozdziału.

Badano również wpływ typu emulgatora na lepkość premiksu. Wyniki badań w postaci krzywych lepkości przedstawiono na rysunku 90. Można zauważyć, że lepkość premiksów emulsji z dodatkiem emulgatora Span 85 jest wyższa w porównaniu do lepkości wstępnej emulsji pierwotnej, przy czym do $\tau \approx 0,6$ Pa niższą lepkość ma emulsja bez Spanu 80.

Aby ocenić wpływ lepkości fazy ciągłej na proces homogenizacji przygotowano emulsje, w których stosunek lepkości fazy rozproszonej do lepkości fazy ciągłej wynosił $\eta_d/\eta_c = 0,04$, $\eta_d/\eta_c = 0,06$ oraz $\eta_d/\eta_c = 0,12$. Wraz ze wzrostem lepkości fazy ciągłej maleje pozorna prędkość przepływu (tabela 23). Wpływ lepkości fazy ciągłej na średnicę kropeł przedstawiono na rysunku 91.



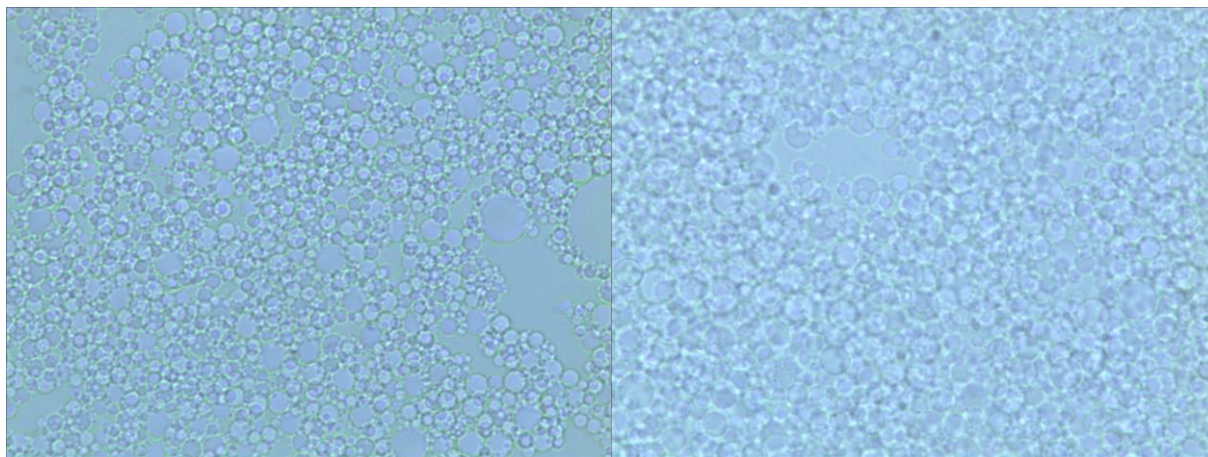
Rysunek 91 Wpływ lepkości fazy ciągłej emulsji W/O na średnicę kropeł

W przypadku emulsji o najwyższej lepkości fazy ciągłej dla pierwszego przetłoczenia uzyskano średnicę kropeł znacznie wyższą od pozostałych. W przypadku wszystkich emulsji po 5. przetłoczeniu, różnice w średnicach kropeł nie są istotne statystycznie.

Podjęto próbę zbadania wpływu lepkości fazy rozproszonej na średnicę kropeł emulsji. Niestety próba ta nie zakończyła się uzyskaniem wyników w postaci średnic kropeł.

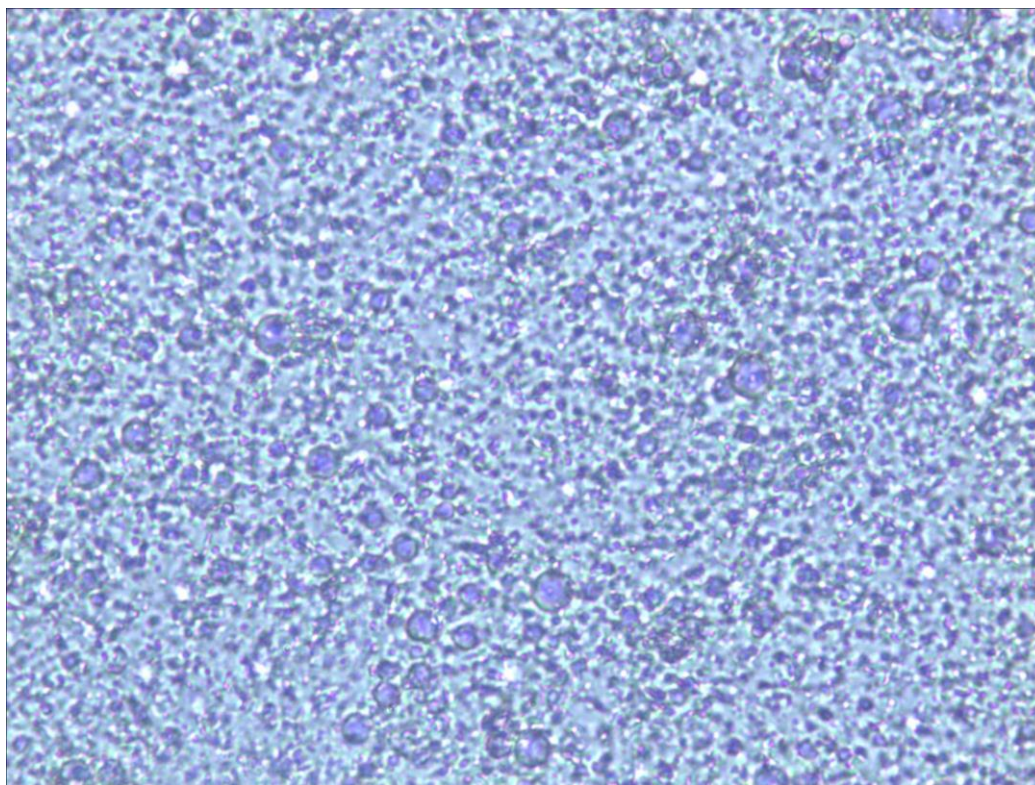
a)

b)



Rysunek 92 Przykładowe zdjęcia emulsji o podwyższonej lepkości fazy rozproszonej poprzez dodatek 46% (a) oraz 68% (b) gliceryny

Lepkość fazy wodnej próbowano zwiększyć poprzez dodatki glikolu propylenowego oraz gliceryny. Niestety nie była możliwa analiza zdjęć emulsji zawierających glicerynę, z powodu słabej widoczności kropeł, która pogarszała się wraz ze wzrostem stężenia gliceryny (rys. 92). Co ciekawe, emulsje te nie miały koloru mlecznobiałego, lecz były półprzezroczyste. Emulsje z dodatkiem glikolu propylenowego były natomiast wysoce niestabilne i ulegały rozdziłowi grawitacyjnemu w ciągu kilkunastu minut.



Rysunek 93 Przykładowe zdjęcie emulsji W/O bez dodatku NaCl w fazie rozproszonej

Podjęto także próbę zbadania wielkości kropeł w zakresie wpływu ciśnienia osmotycznego (wg Chenga i współpracowników [107] zakres ten występuje dla $\Pi < 0,855$ MPa). Niestety w tym przypadku również nie udało się zmierzyć wielkości kropeł emulsji z powodu słabej ich widoczności (rys. 93).

10.5 RÓWNANIE KORELACYJNE

Równanie korelacyjne (70) zaproponowane przez Nazira i współpracowników [3] zawiera w sobie wszystkie badane zmienne. Niestety jego zastosowanie do uzyskiwanych w tej pracy wyników badań nie pozwoliło uzyskać korelacji o niskiej wartości p ($p < 0,05$). Zdecydowano więc o zastosowaniu zmodyfikowanego równania korelacyjnego (76) zaproponowanego przez Baumanna i współpracowników [100]. Mediana średnic kropeł $d_{V0,5}$ została zastąpiona przez średnicę Sautera d_{32} oraz do równania wprowadzono człon lepkościowy. W ten sposób uzyskano równanie korelacyjne w postaci:

$$\frac{d_{32}}{d_v} = Q \cdot We_v^U \cdot Ne_v^X \cdot \left(\frac{H_e}{D}\right)^Y \cdot \left(\frac{\eta_d}{\eta_c}\right)^Z \quad (85)$$

gdzie U , X , Y i Z to wykładniki potęgowe, natomiast Q jest stałą zależną od udziału objętościowego fazy rozproszonej ϕ , właściwości oraz stężenia emulgatora. Wartości wykładników zostały wyznaczone dla następujących zakresów zmiennych: $We_v \in (0,04; 10,26)$, $Ne_v \in (9; 1881,9)$, $H_e/D \in (0,1875; 6,25)$ oraz $\eta_d/\eta_c \in (0,04; 0,30)$. Wyniki estymacji nieliniowej zestawiono w tabeli 26, gdzie przedstawione zostały wartości wykładników wraz z granicami ufności, błędy standardowe będące oszacowaniami średniej rozbieżności między parametrami modelu a jego możliwymi ocenami [140], wartości prawdopodobieństwa testowego p , współczynnik determinacji R^2 , odchylenie standardowe reszt s_e oraz współczynnik zmienności resztowej V_e .

Tabela 26 Wartości wykładników równania korelacyjnego (85)

	wartość wykładnika	granica ufności		błąd standardowy	p	R^2	s_e	V_e [%]
		dolna	górną					
U	-0,50	-0,55	-0,46	0,02	<0,05	0,789	0,02	19,7
X	-0,37	-0,46	-0,28	0,05	<0,05			
Y	-0,32	-0,34	-0,30	0,01	<0,05			
Z	-0,11	-0,22	-0,01	0,05	<0,05			

Z estymacji nieliniowej wynika, że wartość wykładnika przy liczbie Webera We_v wynosi $U = -0,50$. W literaturze zwykle spotykana jest wartość $U = -0,6$, która wynika z rozważań Middlemana [124] nad teorią burzliwości. Taką wartość otrzymali Baumann i współpracownicy [100] dla mieszalnika SMX. Jednakże dla mieszalnika PBM otrzymano wartość $-0,75$. Otrzymana wartość wykładnika przy liczbie Newtona Ne_v wynosi $X = -0,37$. Baumann i współpracownicy [100] otrzymali wartość równą $X = -0,5$ dla mieszalnika PBM oraz $X = -0,4$ dla SMX. Wykładnik przy ilorazie H_e/D wynosi $Y = -0,32$. Wpływ wysokości złoza jest w literaturowych korelacjach uwzględniany na różne sposoby. Przykładowo, Yamamoto i Kumazawa [142] badali ciągłą homogenizację emulsji typu nafta w wodzie w mieszalniku Ramond Supermixer RSM i otrzymali wartość wykładnika $-0,2$ stojącego przy długości mieszalnika statycznego. Wykładnik otrzymany przez van der Zwana i współpracowników [1] stojący przy ilości przetłoczeń przez membranę dynamiczną wynosi $-0,179$. Baumann i współpracownicy [100] otrzymali wartość $Y = -0,18$ dla PBM oraz SMX. Wpływ stosunku lepkości faz uwzględnia wykładnik Z , którego wartość wynosi $Z = -0,11$ w zakresie $\eta_d/\eta_c \in (0,04; 0,30)$. Nazir i współpracownicy [3] uzyskali wartość $Z = 0$ dla $\eta_d/\eta_c > 3$ oraz $Z = 0,16$ dla zakresu $\eta_d/\eta_c \in (0,08; 3)$. Analizując rysunek 35 można zauważyć, iż autorzy [3] nie uzyskali jednoznacznej zależności rosnącej $d_{32}/d_v = f(\eta_d/\eta_c)$ w zakresie $\eta_d/\eta_c < 0,30$, w szczególności dla przetłoczenia pierwszego i trzeciego. Dodatnia wartość wykładnika wynika z tego, że zakres, dla którego został on wyznaczony jest znacznie szerszy niż dla emulsji użytych w badaniach własnych.

Tabela 27 Ocena wartości stałych Q równania korelacyjnego (85)

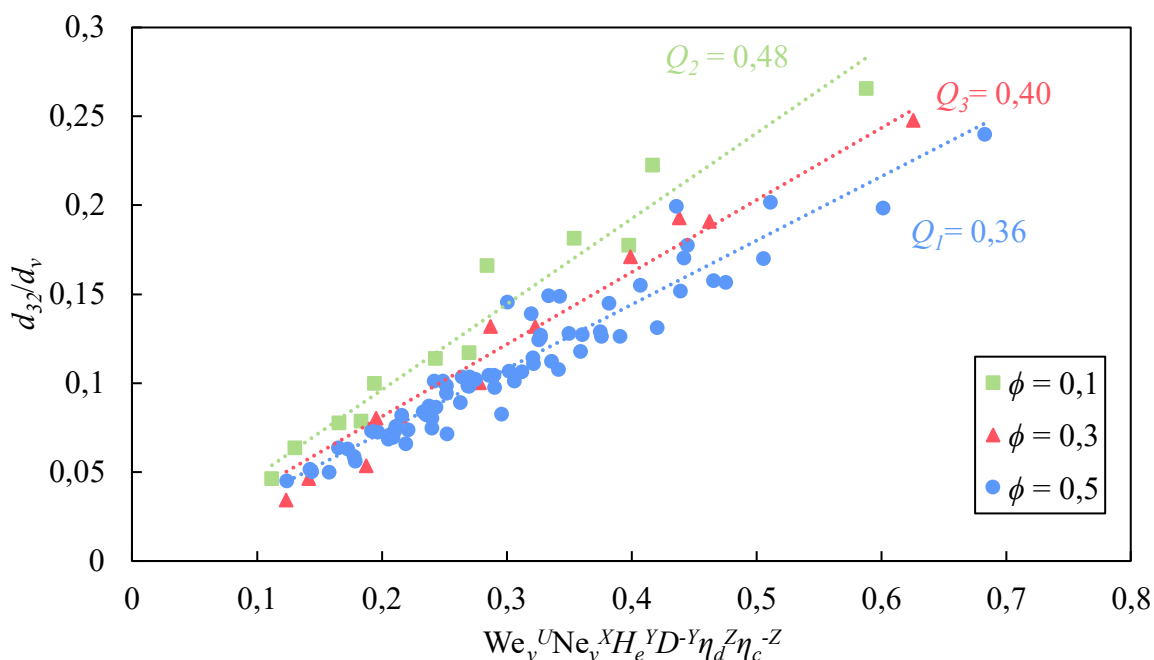
	wartość	granica ufności		błąd	p	R^2	s_e	V_e [%]
	stałej	dolna	górna	standardowy				
Q_1	0,36	0,29	0,43	0,04	$< 0,05$	0,789	0,02	19,7
Q_2	0,48	0,47	0,49	0,01	$< 0,05$	0,911	0,02	14,9
Q_3	0,40	0,39	0,41	0,01	$< 0,05$	0,922	0,02	15,6
Q_4	0,84	0,81	0,86	0,01	$< 0,05$	0,813	0,05	17,3
Q_5	0,56	0,55	0,58	0,01	$< 0,05$	0,937	0,02	13,0
Q_6	0,69	0,67	0,72	0,01	$< 0,05$	0,658	0,01	9,7
Q_7	0,27	0,26	0,28	0,01	$< 0,05$	0,792	0,01	11,3

W tabeli 27 zestawiono otrzymane wartości stałych Q równania korelacyjnego (85) w zależności od udziału objętościowego fazy rozproszonej ϕ oraz typu i stężenia emulgatora,

natomiast w tabeli 28 zestawiono zakresy ich obowiązywania. Stała Q_1 dotyczy emulsji pierwotnej oraz emulsji o innych stosunkach lepkości. Stałe Q_2 i Q_3 są słuszne w przypadku emulsji o odpowiednio $\phi = 0,1$ i $\phi = 0,3$, stałe Q_4 i Q_5 dotyczą odpowiednio emulsji przygotowanych z wykorzystaniem emulgatora Span 85 oraz mieszaniny emulgatorów Span 80 i Span 85, stała Q_6 dotyczy emulsji o stężeniu emulgatora $c_p = 1\%$ i $c_p = 2,5\%$, natomiast stała Q_7 dotyczy emulsji o stężeniu emulgatora $c_p = 10\%$ (rys. 96).

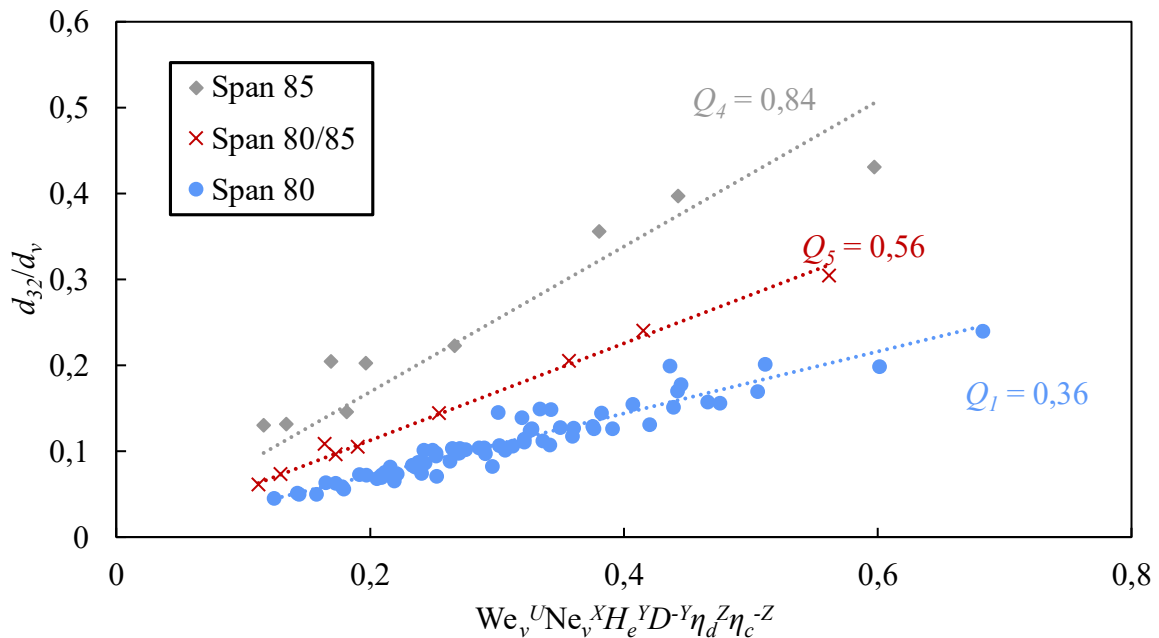
Tabela 28 Zakresy obowiązywania stałych równania korelacyjnego (85)

	We_v	Ne_v	H_e/D	η_d/η_c	ϕ	Span	c_p [%]
Q_1	0,04 - 10,26	9,9 - 1881,9	0,1875 - 6,25	0,04 - 0,30	0,5	80	5
Q_2	0,33 - 18,24	4,1 - 37,6	0,625 - 3,125	0,30	0,1	80	5
Q_3	0,15 - 12,46	5,7 - 80,3	0,625 - 3,125	0,30	0,3	80	5
Q_4	0,09 - 9,25	10,5 - 183,7	0,625 - 3,125	0,29	0,5	85	5
Q_5	0,10 - 8,83	12,8 - 198,8	0,625 - 3,125	0,28	0,5	80/85	5
Q_6	1,71 - 3,19	20,0 - 35,5	0,625 - 3,125	0,30	0,5	80	1, 2,5
Q_7	0,52 - 1,10	34,4 - 71,8	0,625 - 3,125	0,30	0,5	80	10

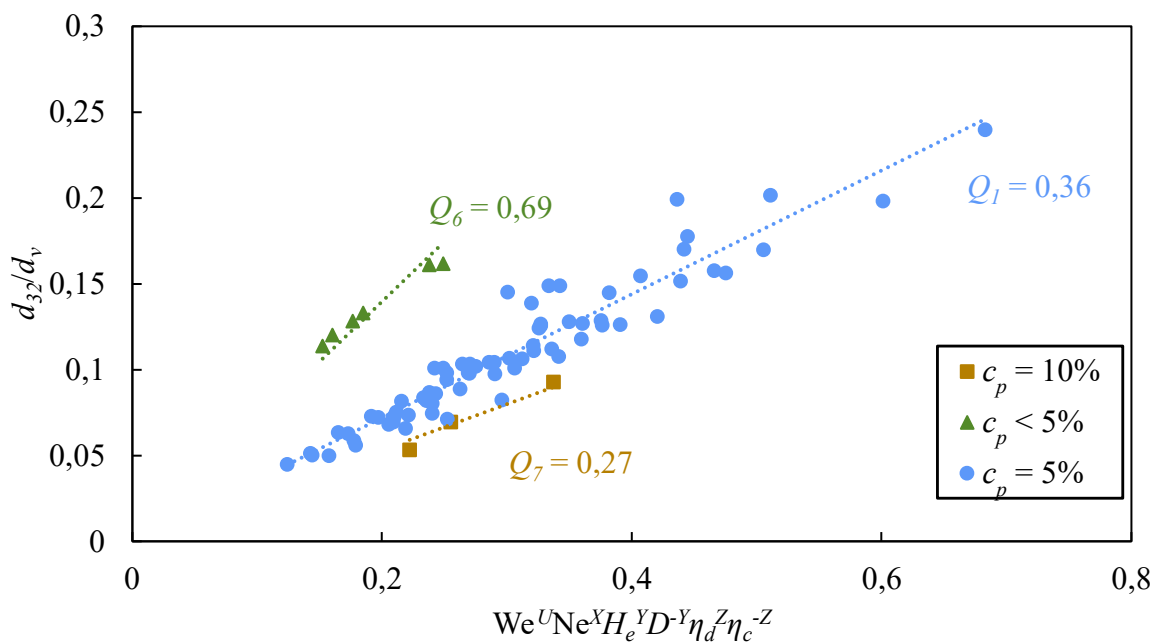


Rysunek 94 Wpływ udziału objętościowego fazy wewnętrznej ϕ na wartość stałej równania korelacyjnego (85)

Na rysunkach 94, 95 oraz 96 przedstawiono wpływ udziału objętościowego fazy rozproszonej ϕ , rodzaju emulgatora Span oraz stężenia emulgatora Span 80 na stałe równania korelacyjnego (85). Przedstawione zostały wartości średnie punktów eksperymentalnych, lecz korelacje wyznaczone były na podstawie danych surowych.

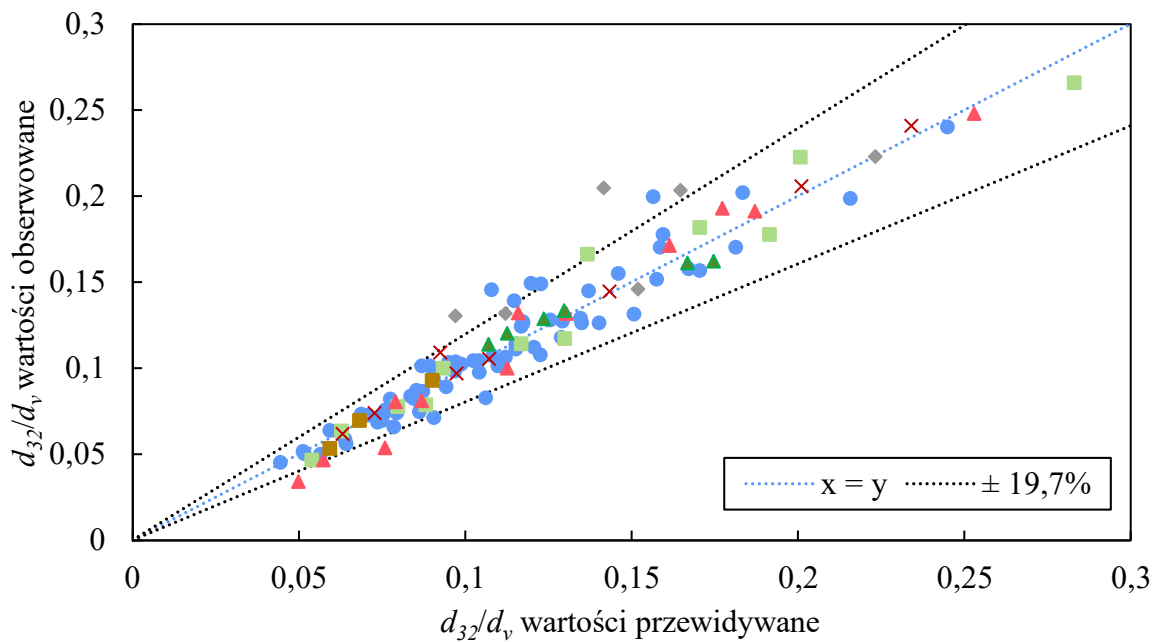


Rysunek 95 Wpływ rodzaju zastosowanego emulgatora Span na wartość stałej równania korelacyjnego (85)



Rysunek 96 Wpływ stężenia emulgatora Span 80 na wartość stałej równania korelacyjnego (85)

Na rysunku 97 przedstawiono porównanie wartości obserwowanych oraz obliczonych na podstawie równania korelacyjnego (85). Naniesiono również zakres $\pm 19,7\%$ odpowiadający wartości współczynnika zmienności resztowej. Większość punktów eksperymentalnych mieści się w tym zakresie. Wartości wszystkich uzyskanych parametrów charakteryzują się błędem standardowym nie przekraczającym 50% wartości ocenianego parametru. Według Stanisza [140] taką precyzję regresji można uznać za zadowalającą.



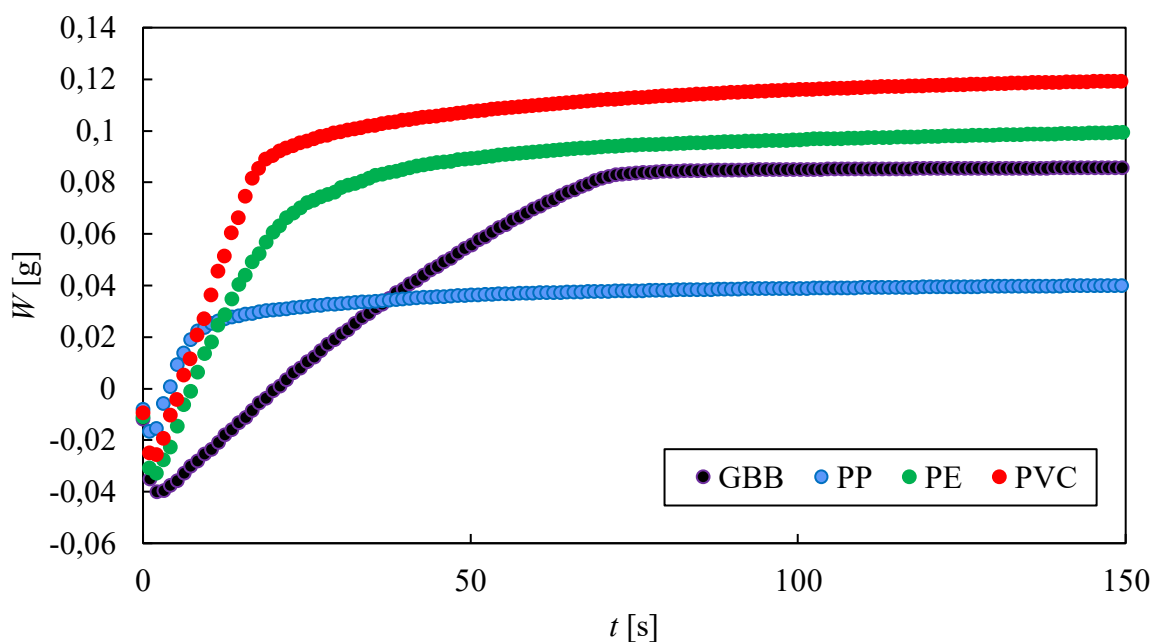
Rysunek 97 Porównanie wartości obserwowanych oraz obliczonych na podstawie równania korelacyjnego (85)

Zaproponowane równanie korelacyjne (85) jest słuszne dla emulsji typu woda w oleju uzyskiwanych przy użyciu hydrofobowych membran dynamicznych składających się z cząstek kulistych gdy rozmiar kropeł jest względnie niezależny od ciśnienia osmotycznego.

11 WYTWARZANIE EMULSJI W/O – MEMBRANY Z TWORZYW SZTUCZNYCH

Celem badań zaprezentowanych w tym rozdziale było określenie przydatności cząstek polipropylenu, poli(chlorku winylu) oraz polietylenu o jednakowej klasie ziarnowej do redukcji średnic kropeł premiksu W/O oraz wpływu kilkukrotnego przetłaczania przez membranę dynamiczną na właściwości emulsji W/O. Fazą wodną badanych emulsji był 3-procentowy (m/m) roztwór NaCl. Fazą olejową to nafta kosmetyczna z 5-procentowym (v/v) dodatkiem Spanu 80.

Na rysunku 98 przedstawiono porównanie zwilżalności przez naftę kosmetyczną złożeń hydrofobowych o klasie ziarnowej 100 – 150 μm , natomiast w tabeli 29 zestawiono uzyskane stałe chłonności nafty.



Rysunek 98 Zależności przyrostu masy nafty w czasie uzyskane dla złożeń o klasie ziarnowej 100 – 150 μm

Tabela 29 Stałe chłonności nafty dla złożeń o klasie ziarnowej 100 – 150 μm

Złoże	K_N [$\text{g/s}^{0,5}$]
GBB	0,0212
PP	0,0264
PE	0,0348
PVC	0,0461

Wśród złożeń hydrofobowych największą stałą chłonności nafty charakteryzuje się złożo PVC, najmniejszą zaś złożo GBB.

11.1 WIELKOŚĆ KROPEL EMULSJI I PRĘDKOŚĆ PRZEPIYWU

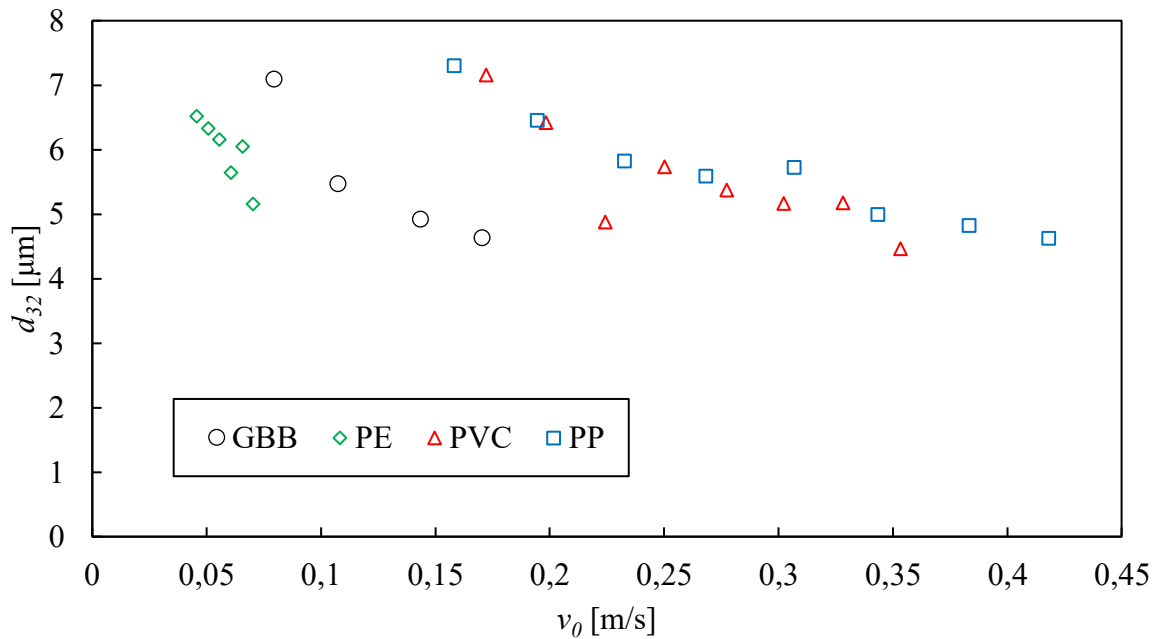
W badaniach emulgacji membranowej premiksu jako złożo porowate zastosowano cząstki polietylenu, polipropylenu i poli(chlorku winylu). Wszystkie złoża miały klasę ziarnową 100 μm - 150 μm , a membrana dynamiczna każdorazowo składała się z 5 mm złoża. Fazą wodną emulsji był 3-procentowy roztwór chlorku sodu, natomiast fazą olejową była nafta kosmetyczna z 5-procentowym dodatkiem emulgatora Span 80. Premiks mieszany był przez 300 s. Zastosowano ciśnienie przetłaczania od 250 do 600 kPa. W tabeli 30 zestawiono otrzymane średnice kropeł d_{32} oraz prędkości v_0 w zależności od ciśnienia przetłaczania.

Tabela 30 Średnice d_{32} oraz pozorne prędkości przepływu przez złożo porowate w zależności od ciśnienia przetłaczania

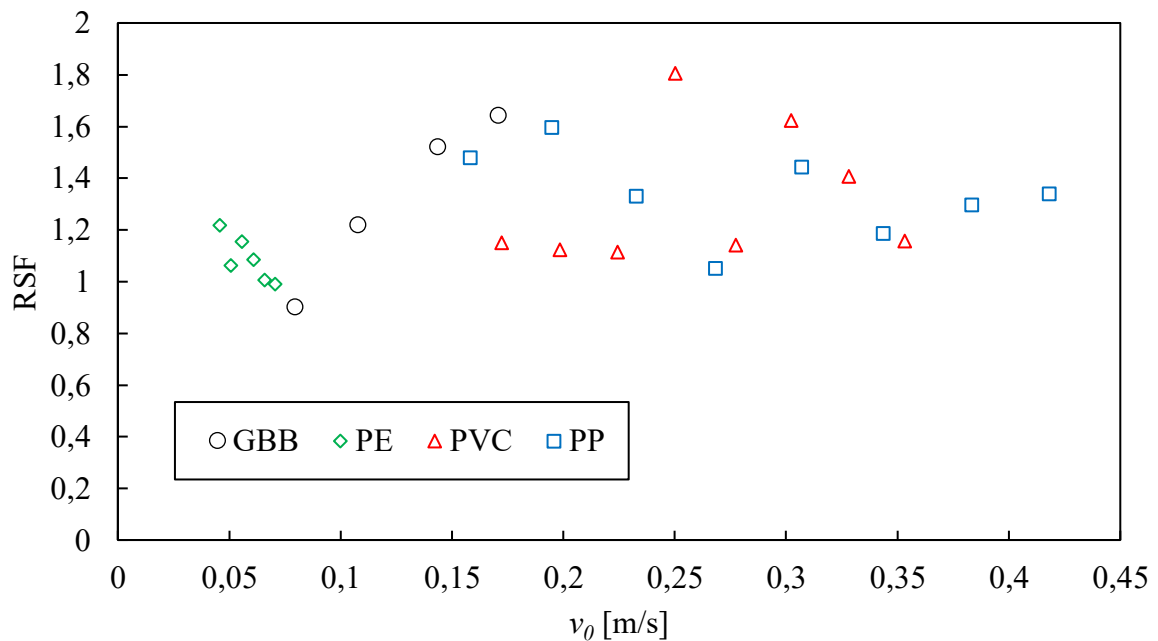
P [kPa]	d_{32} [μm]			v_0 [m/s]		
	PVC	PP	PE	PVC	PP	PE
600	4,47	4,63		0,353	0,418	
550	5,19	4,83	5,17	0,328	0,383	0,071
500	5,18	5,01	6,05	0,302	0,344	0,066
450	5,38	5,74	5,65	0,277	0,307	0,061
400	5,74	5,6	6,17	0,250	0,268	0,056
350	4,88	5,83	6,34	0,224	0,233	0,051
300	6,43	6,46	6,53	0,198	0,195	0,046
250	7,17	7,31		0,172	0,158	

Można zauważyć, że złoża PVC i PP pozwoliły na osiągnięcie znacznie większych wydajności niż złożo PE w całym zakresie zastosowanych ciśnień. Wszystkie uzyskane prędkości przepływu są znacznie wyższe niż te uzyskane przez Suzuki i współpracowników [141] podczas emulgacji membranowej premiksu z użyciem membrany PTFE dla emulsji W/O (np. 0,002 m/s dla ciśnienia 500 kPa). W przypadku złożeń PVC i PP otrzymano porównywalne wartości strumieni do uzyskanych przez Nazira i współpracowników [2] dla membran dynamicznych składających się z mikrokulek szklanych dla emulsji O/W (np. 0,442 m/s dla ciśnienia 500 kPa). Z przedstawionych na rysunku 99 zależności $d_{32} = f(v_0)$ wynika, że

przepływ emulsji przez złożę cząstek PP i PVC występował w zakresie znacznie większych pozornych prędkościach, co należy wiązać z ich większą porowatością.



Rysunek 99 Zależność średnicy kropeł emulsji d_{32} od pozornej prędkości przepływu v_0 dla złoż polimerowych oraz hydrofobowych mikrokulek szklanych



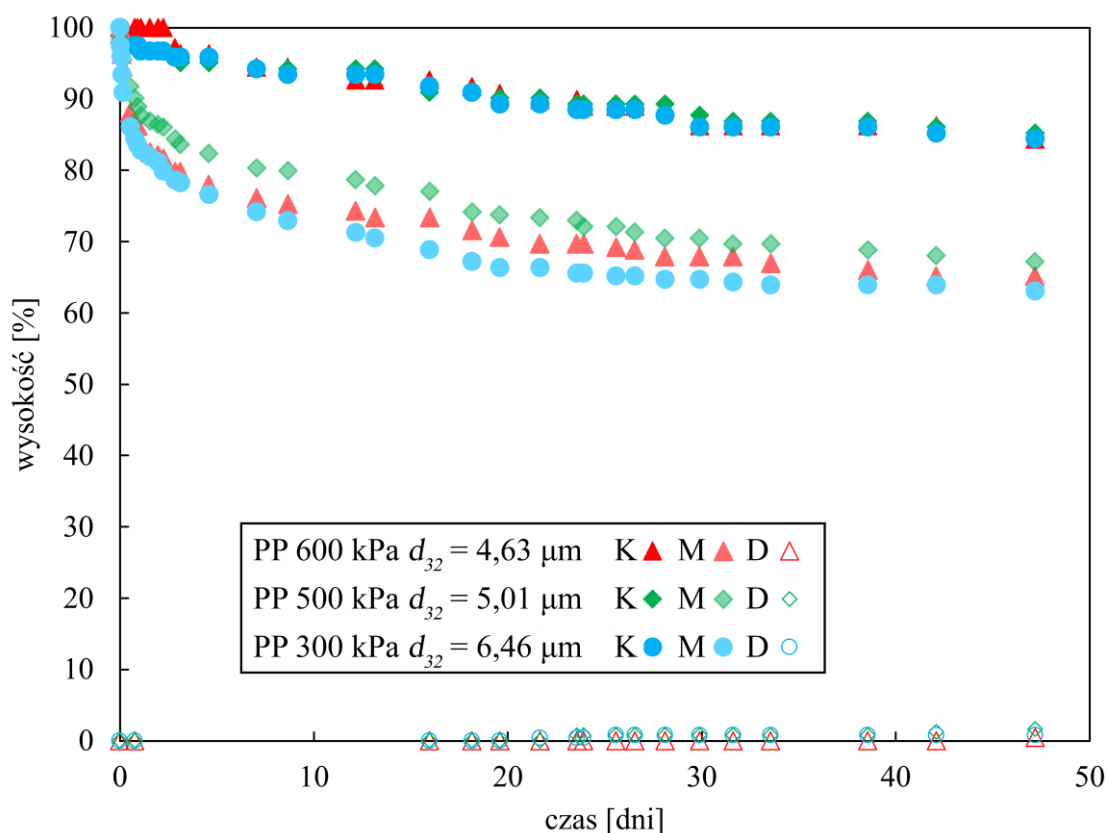
Rysunek 100 RSF w funkcji pozornej prędkości przepływu v_0

Aby ocenić jednorodność otrzymywanych emulsji obliczono wartość RSF i przedstawiono go w zależności od liczby pozornej prędkości przepływu v_0 na rysunku 100.

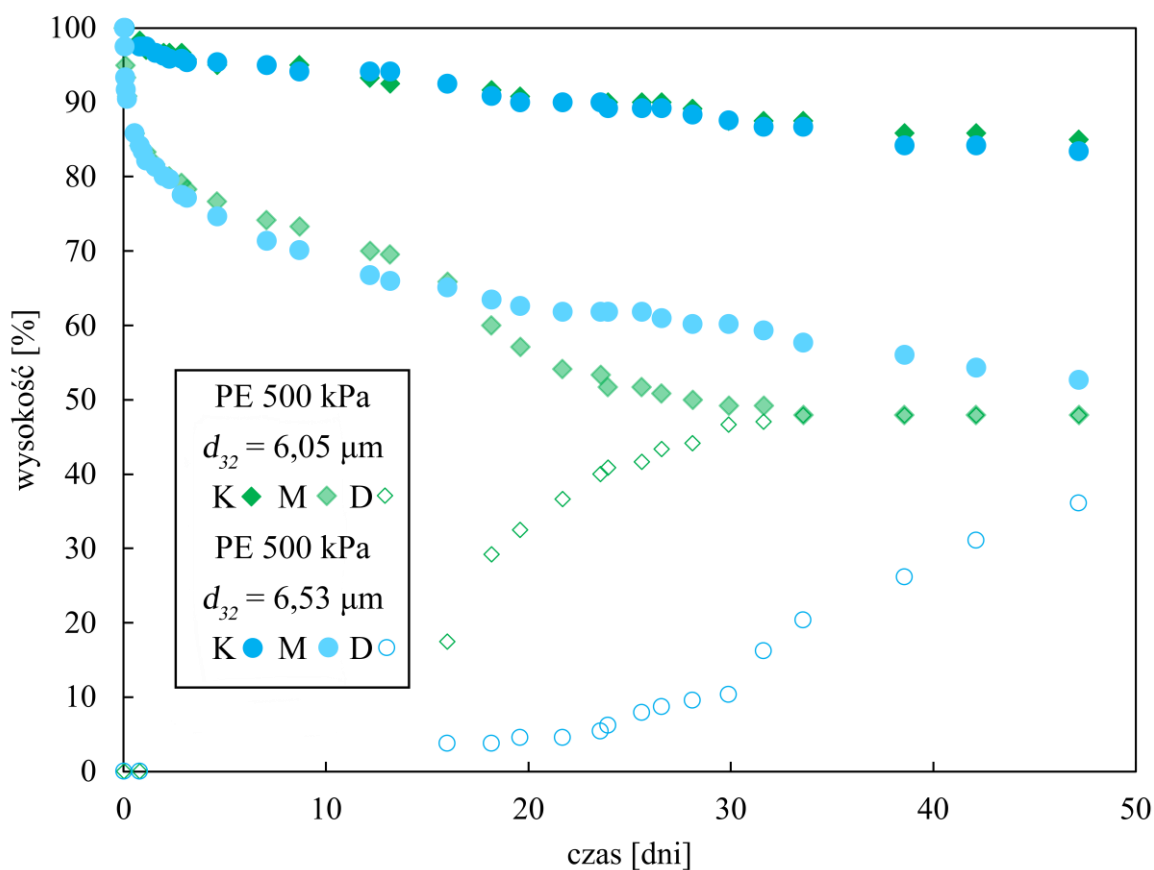
Emulsje uzyskane przy użyciu membran wykonanych z PE charakteryzują się większą monodispersyjnością w porównaniu do emulsji wytwarzanych przy użyciu membran wykonanych z PP i PVC. Różnice wartości RSF można powiązać z różnymi zakresami prędkości przepływu. Dla membran wykonanych PP i PVC zakres v_0 jest przesunięty w prawo, co może świadczyć o tym, że na przepływ wpływ będą miały siły bezwładności. Badania nad wytwarzaniem emulsji zarówno metodami membranowymi [2], jak i innymi [40], wskazują, że w zakresie przepływu burzliwego powstają emulsje polidispersyjne. Tym samym uzyskanie emulsji przy użyciu membran wykonanych z PP i PVC charakteryzujących się szerszym rozkładem kropeł można wiązać z wpływem sił bezwładności na proces emulgacji.

11.2 SEDYMENTACJA EMULSJI

W przypadku emulsji uzyskanych przy użyciu membran PP i PE przeprowadzono test sedymentacji. Obserwowano grawitacyjny rozdział emulsji wytworzonych z zastosowaniem ciśnienia 500 kPa oraz 300 kPa, a w przypadku membrany PP również 600 kPa, przez 47 dni. Wyniki przedstawiono na rysunkach 101 i 102.



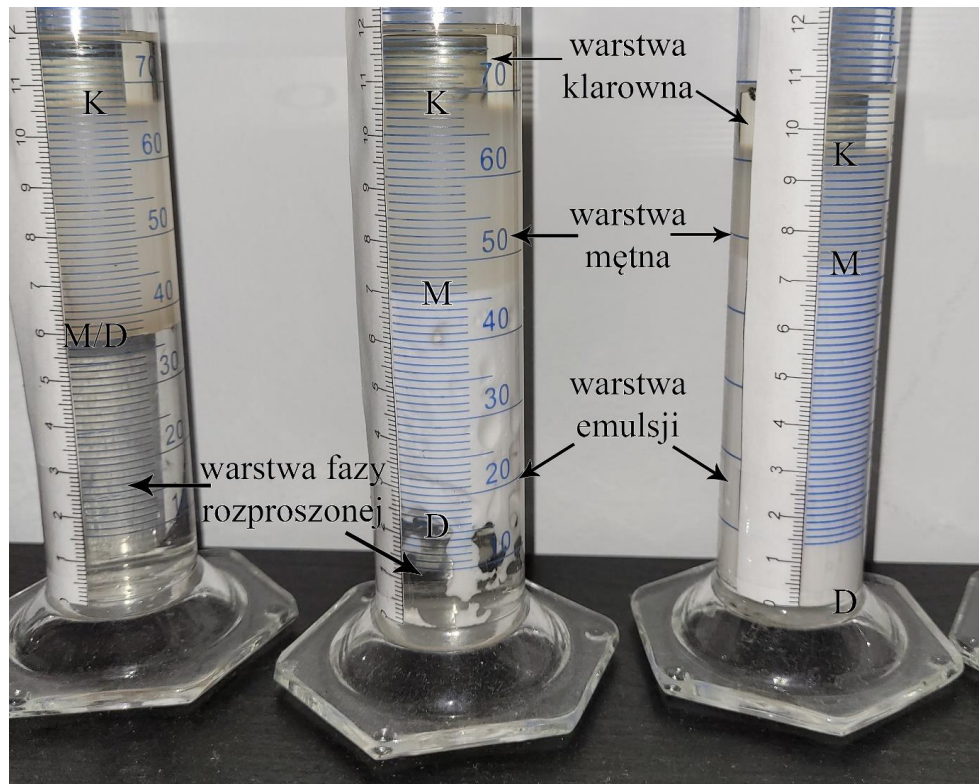
Rysunek 101 Wyniki testu sedymentacji emulsji wytworzonych przy użyciu membrany PP dla ciśnienia 600 kPa, 500 kPa oraz 300 kPa, K – warstwa klarowna, M – warstwa mętna, D – warstwa fazy rozproszonej



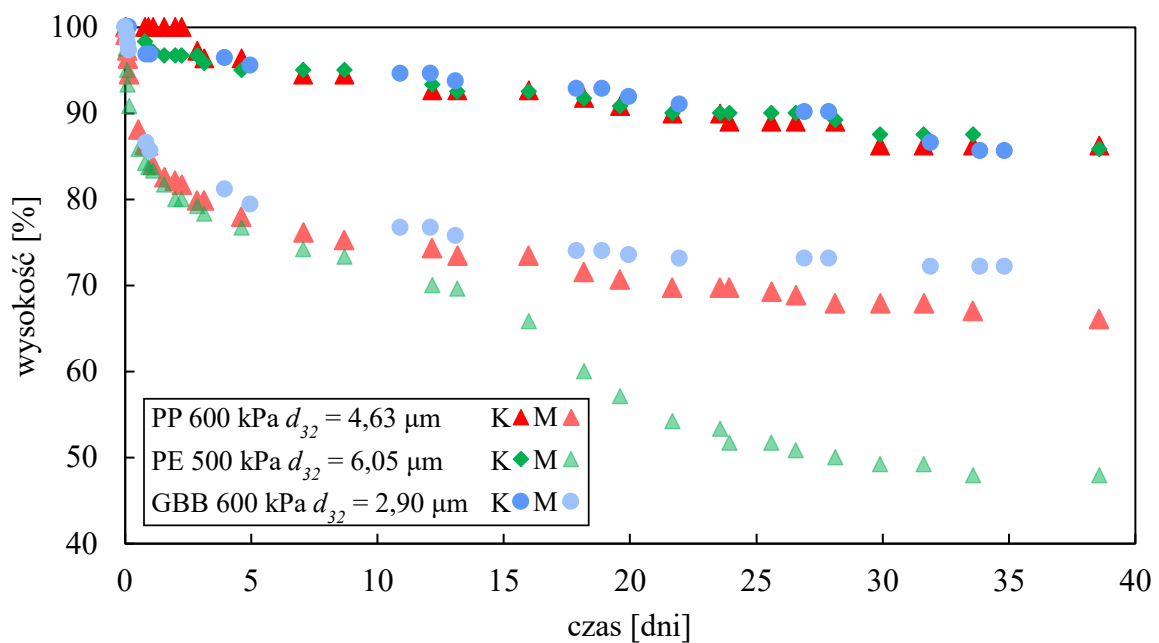
Rysunek 102 Wyniki testu sedymentacji emulsji wytworzonych przy użyciu membrany PE dla ciśnienia 500 kPa oraz 300 kPa, K – warstwa klarowna, M – warstwa mętna, D – warstwa fazy rozproszonej

Rozdział grawitacyjny wszystkich obserwowanych emulsji odbywał się w ten sposób, że przy zwierciadle cieczy pojawiała się warstwa klarowna, następnie poniżej warstwa mętna (rys. 103). Szybkość pojawienia się i przyrostu warstwy klarownej jest podobna dla wszystkich emulsji. Warstwa ta po 47 dniach obserwacji rozpoczyna się na poziomie od 82% – 85% wysokości. Różnice pomiędzy poszczególnymi emulsjami widoczne są natomiast w wysokości warstwy mętnej. W przypadku emulsji wytworzonych przy użyciu membrany PP najszybciej sedymentuje emulsja, do której wytworzenia zastosowano ciśnienie 300 kPa, najwolniej natomiast ta, gdzie przyłożono ciśnienie 500 kPa. W przypadku membrany polietylenowej początkowo szybciej sedymentuje emulsja dla ciśnienia 300 kPa. Szybkość sedymentacji emulsji wytworzonej z zastosowaniem ciśnienia 500 kPa po upływie 15 dni gwałtownie rośnie i ostatecznie sedymentuje ona szybciej. Można zauważyć, że w przypadku emulsji wytworzonych przy użyciu membrany polietylenowej występowało zjawisko wydzielania się fazy rozproszonej na spodzie naczynia. Jest to prawdopodobnie konsekwencja zachodzenia zjawiska koalescencji kropeł. W przypadku ciśnienia 500 kPa doszło do całkowitego zaniku

warstwy emulsji po 34 dniach. W przypadku membrany polipropylenowej zjawisko wydzielania się fazy rozproszonej występuje w niewielkim stopniu i po 47 dniach obserwacji warstwa ta nie przekracza 2% wysokości.



Rysunek 103 Sposób sedymentacji emulsji wytworzonych przy użyciu membran PE i PP



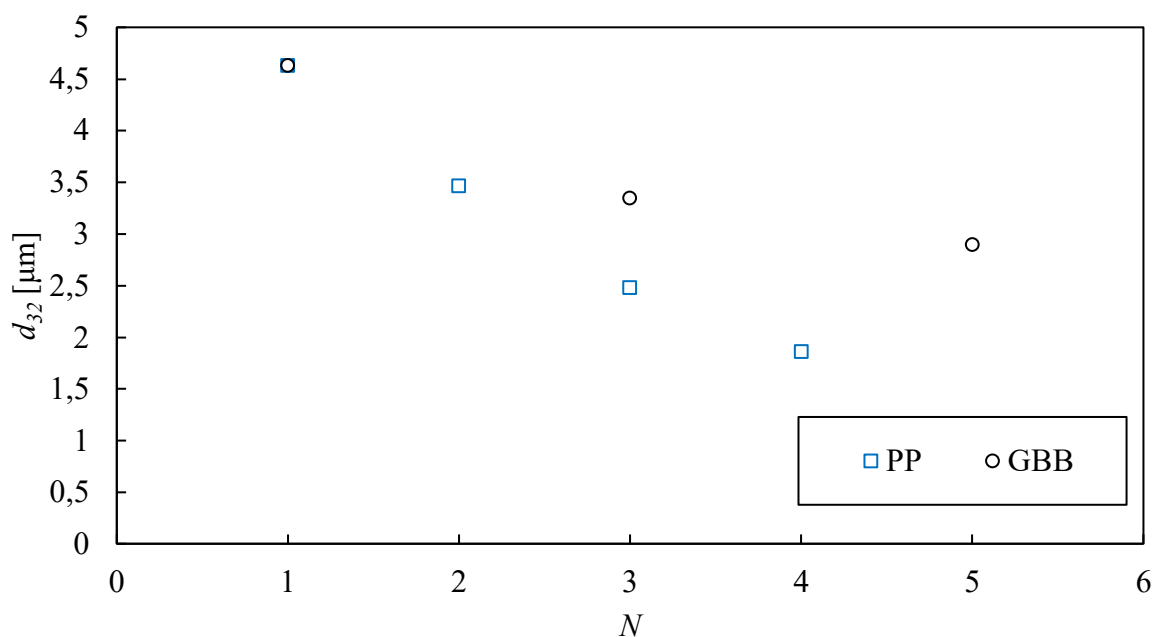
Rysunek 104 Porównanie sedymentacji emulsji W/O wytworzonej przy użyciu 5 mm złoża PP, PE i GBB, K – warstwa klarowna, M – warstwa mętna

W żadnym przypadku nie doszło do całkowitego rozdziału emulsji. Emulsje wytworzone z zastosowaniem membrany PP charakteryzowały się więc wyższą stabilnością w porównaniu do membrany PE.

Na rysunku 104 przedstawiono porównanie sedymentacji emulsji wytworzonych przy użyciu membran PP (600 kPa) i PE (500 kPa) z sedymentacją emulsji wytworzonej z wykorzystaniem hydrofobowej membrany szklanej GBB (600 kPa, $N = 5$). Można zauważyć, że szybkość przyrostu warstwy klarownej emulsji jest podobna dla wszystkich trzech membran. Warstwa mętna najwolniej przyrasta w przypadku emulsji o najmniejszych kroplach (GBB), najszybciej zaś w przypadku emulsji o kroplach największych (PE).

11.3 WIELOSTOPNIOWA EMULGACJA MEMBRANOWA

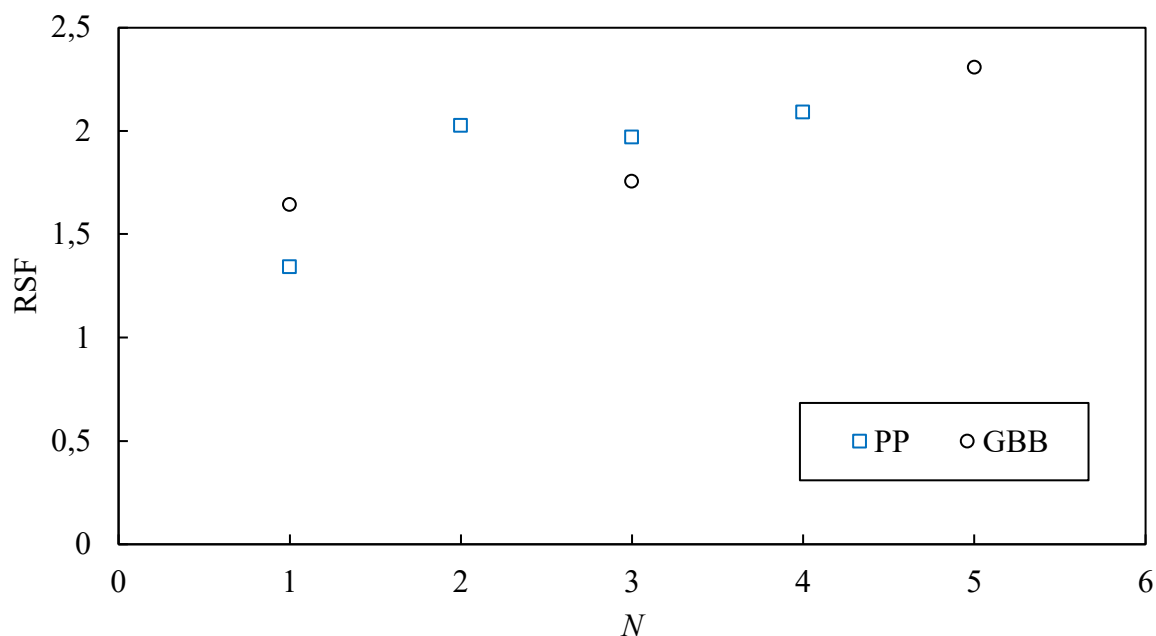
Z przeprowadzonego porównania użytych w badaniach membran dynamicznych wynika, że emulsję o najmniejszej średnicy kropeł uzyskano stosując do budowy membrany cząstki polipropylenowe.



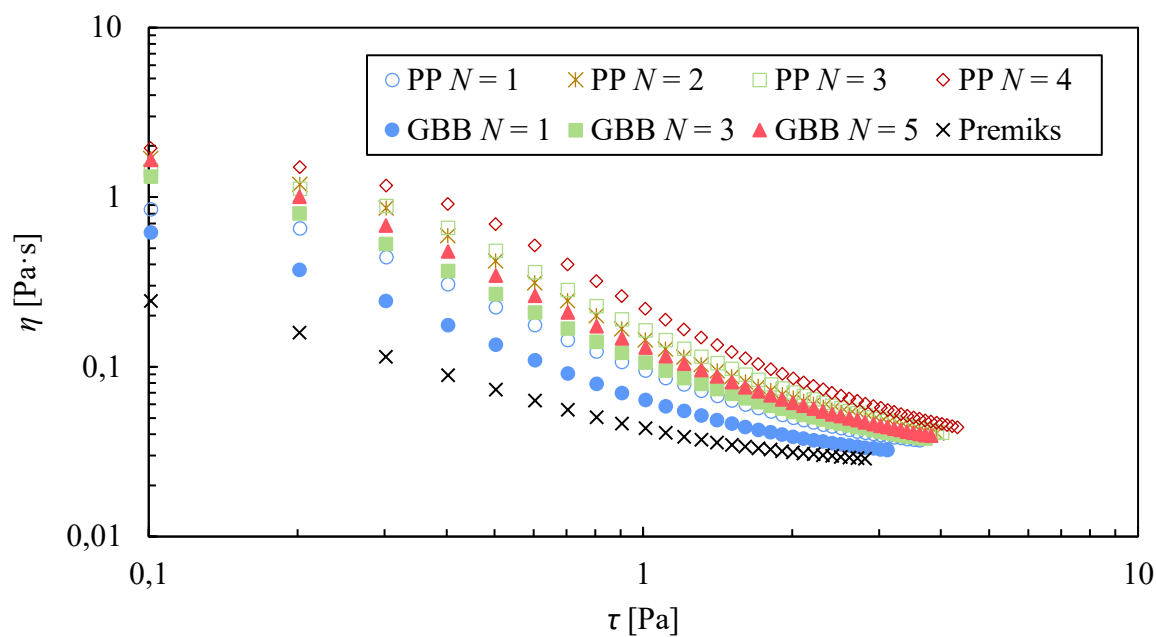
Rysunek 105 Wpływ ilości przetłoczeń N na średnie średnice kropeł d_{32} emulsji

Podczas przepływu emulsji przez membranę polipropylenową występowały również największe strumienie przepływu. Z tych powodów membranę tą zastosowano w badaniach wielostopniowej emulgacji membranowej premiksu. Emulsje przetłaczano przez membrany 4-krotnie przy wartości zadanego ciśnienia 600 kPa. Na rysunku 105 przedstawiono wpływ ilości

przetłoczeń na średnie średnice kropeł. Wyniki porównano z uzyskanymi dla tych samych warunków emulsji z zastosowaniem hydrofobowej membrany szklanej. Można zauważyć, że kolejne przetłoczenia przez membranę PP prowadzą do większej redukcji rozmiaru kropeł niż przy użyciu membrany GBB.



Rysunek 106 Wpływ ilości przetłoczeń N na RSF kropeł

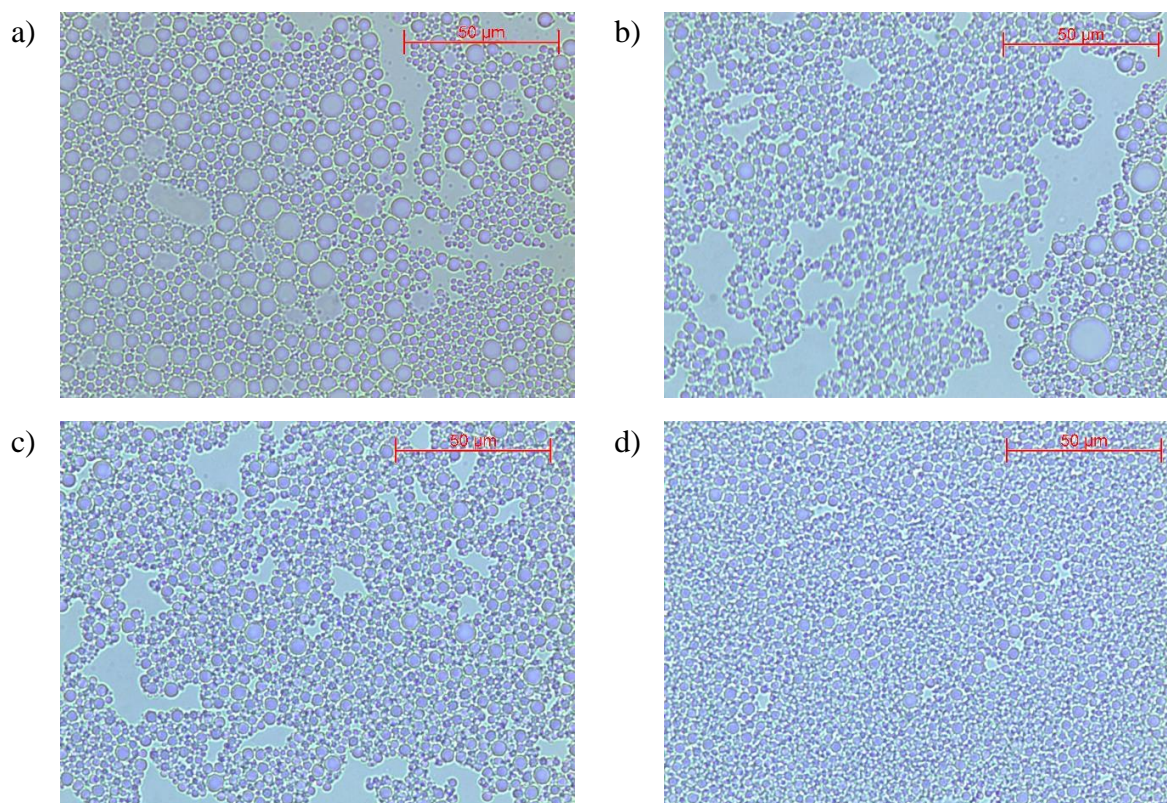


Rysunek 107 Krzywa lepkości premiksów oraz emulsji uzyskanych w wyniku kolejnych przetłoczeń przez membranę dynamiczną

Aby ocenić jednorodność rozkładu kropeł obliczono również wartości RSF, które przedstawiono w zależności od ilości przetłoczeń na rysunku 106. Można zauważyć, że kolejne przetłoczenia powodują wzrost wartości RSF co jest równoznaczne z otrzymywaniem bardziej polidispersyjnych emulsji. Różnice pomiędzy wartościami RSF dla PP i GBB nie są istotne statystycznie.

Tabela 31 Parametry reologiczne modelu Carreau (19) dla emulsji W/O uzyskanych przy użyciu membran PP i GBB

złoże	N	η_0 [Pa · s]	η_∞ [Pa · s]
	0	0,2690	0,0185
PP	1	0,7155	0,0192
GBB	1	0,7009	0,0169
PP	2	1,3839	0,0187
GBB	3	1,4614	0,0171
PP	3	1,4599	0,0162
PP	4	1,5470	0,0177
GBB	5	1,8282	0,0152

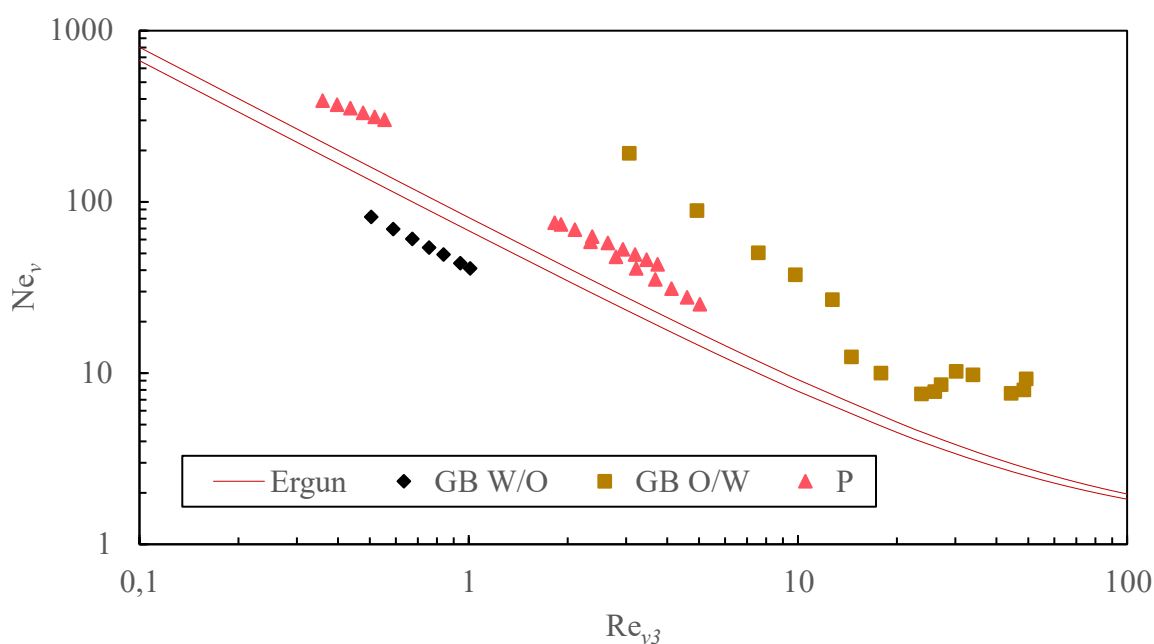


Rysunek 108 Zdjęcia mikroskopowe emulsji uzyskanych na membranie PP 100 – 150 µm, 600 kPa dla 1 (a), 2 (b), 3 (c) i 4 (d) przetłoczeń

Prócz pomiarów średnic kropeł, dla emulsji wytwarzanych w wyniku kilkukrotnego przetłaczania przez membranę dynamiczną wykonano badania reologiczne. Na rysunku 107 przedstawiono uzyskane krzywe lepkości premiksu i emulsji uzyskanych w wyniku kolejnych przetłoczeń przez membranę dynamiczną, natomiast w tabeli 31 zestawiono parametry reologiczne modelu Carreau (19). Uzyskane emulsje są płynami nienewtonowskimi, rozrzedzanymi ścinaniem. Może to wynikać z tego, że badane emulsje były sflokulowane, co widoczne jest na rysunku 108. W wyniku przetłaczania premiksu przez membranę dynamiczną doszło do znacznego wzrostu lepkości emulsji. Kolejne przetłoczenie również prowadziły do wzrostu lepkości. Różnice pomiędzy poszczególnymi emulsjami są szczególnie widoczne przy niskich wartościach naprężenia ścinającego. Dla obu membran uzyskano podobne wartości lepkości zerowej oraz lepkości przy szybkościach ścinania dążących do nieskończoności.

12 CHARAKTERYSTYKA MOCY PRZETŁACZANIA

W celu określenia zakresu przepływu podczas przetłaczania przez użyte w badaniach złoża obliczono wartości liczb Reynoldsa Re_{v3} . Badane emulsje W/O były płynami rozrzedzonymi ścinaniem, przy czym w zakresie wysokich szybkości ścinania lepkość zaczyna się stabilizować. Oszacowany w oparciu o równanie (81) zakres szybkości ścinania, który występował podczas przetłaczania emulsji W/O mieści się w przedziale od 10.000 1/s do 230.000 1/s. Bardzo wysokie wartości szybkości ścinania występujące podczas przetłaczania premiksu pozwalają założyć, że do obliczenia liczby Reynoldsa można wykorzystać wartość lepkości przy szybkości ścinania dążącej do nieskończoności η_{∞} . Ponadto wartości η_{∞} dla premiksu oraz dla emulsji uzyskiwanych po przetłoczeniu przez membranę dynamiczną są podobne, dlatego dla wszystkich badanych emulsji do obliczenia wartości liczby Reynoldsa przyjęto wartości η_{∞} odpowiednich premiksów. Lepkość emulsji O/W wyznaczono ze wzoru Taylora (7).

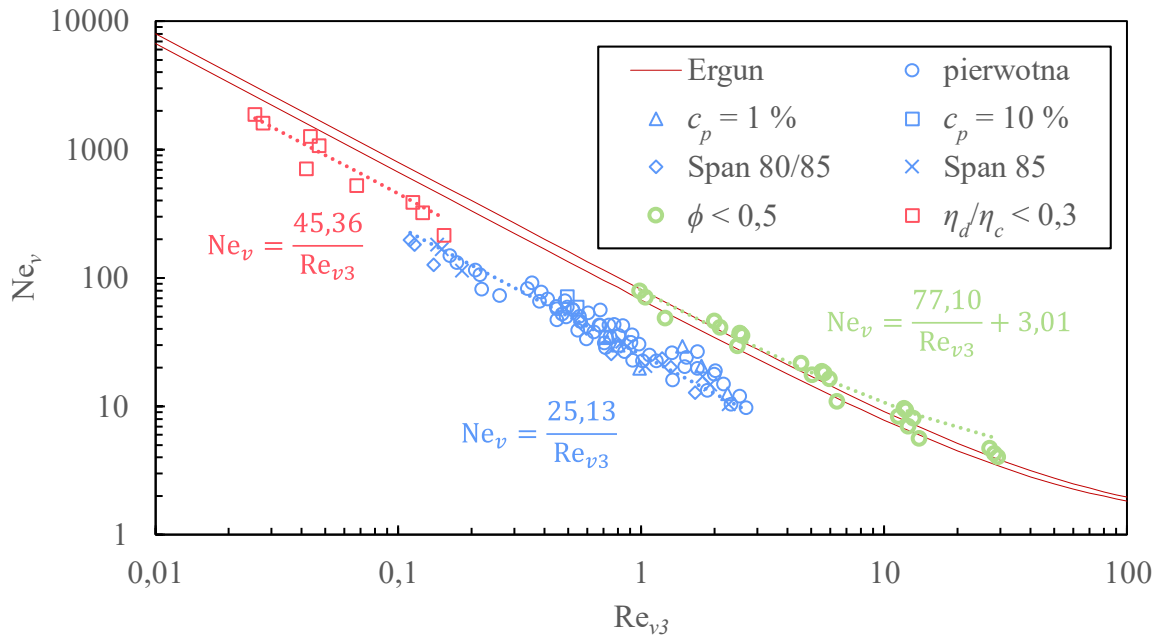


Rysunek 109 Porównanie zależności liczby Newtona od liczby Reynoldsa dla emulsji O/W i W/O przetłaczanych przez złoża mikrokulek szklanych GB i z tworzyw sztucznych P z równaniem Erguna (39)

Na rysunku 109 przedstawiono charakterystykę mocy przetłaczania emulsji przez hydrofilowe membrany szklane (GB) oraz membrany z tworzyw sztucznych (P). Uzyskane wartości porównano z przekształconym do postaci $Ne_v = f(Re_{v3})$ równaniem Erguna (39):

$$Ne_v = \frac{C_1}{Re_{v3}} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3} + 1,75 \cdot \frac{2}{3} \quad (86)$$

które przedstawione zostało w postaci dwóch linii w zależności od wartości stałej C_1 . W przypadku membran GB wartość liczby mocy Ne_v dla przetłaczania emulsji O/W jest wyższa niż ta wynikająca z równania Erguna (39), natomiast dla emulsji W/O niższa. W związku z tym, że membrany z tworzyw sztucznych zbudowane były z cząstek nieregularnych opory przepływu były wyższe w porównaniu do membran z cząstek kulistych.

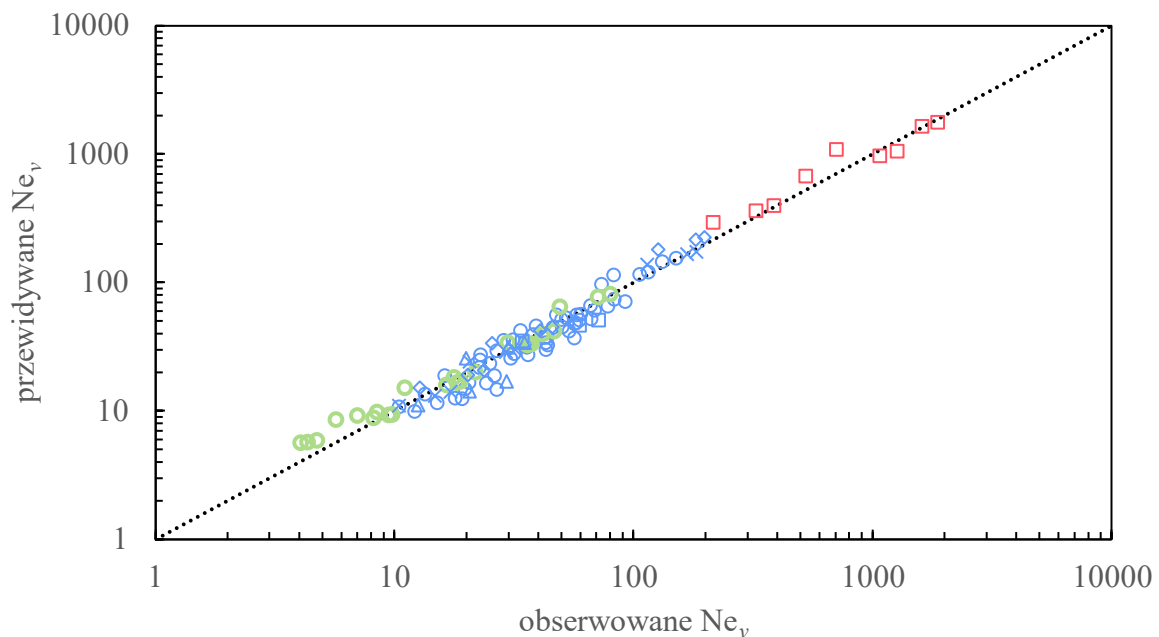


Rysunek 110 Moc przetłaczania emulsji W/O przez hydrofobowe membrany dynamiczne z mikrokulek szklanych GBB w porównaniu do równania Erguna (39)

Tabela 32 Wyniki estymacji stałych w równaniu charakterystyki mocy przetłaczania (71) emulsji W/O przez hydrofobowe membrny szklane GBB

emulsja	stała	wartość		błąd		R^2	s_e	V_e [%]	Re_{v3}
		stałej	przedział ufności	st.	p				
$\phi < 0,5$	b_1	77,10	72,37 – 81,82	2,27	<0,05	0,991	2,82	11,9	0,98 –
	b_3	3,01	1,22 – 4,79	0,85	<0,05				29,33
$\frac{\eta_d}{\eta_c} < 0,3$	b_1	45,36	39,48 – 51,25	2,55	<0,05	0,956	174,54	19,6	0,03 – 0,15
pozostałe	b_1	25,13	24,47 – 25,80	0,33	<0,05	0,985	5,29	13,3	0,11 – 2,70

Na rysunku 110 przedstawiono charakterystykę mocy przetwarzania emulsji przez hydrofobowe membrany szklane. Aby opisać przebieg zmian liczby Newtona Ne_v w zależności od liczby Reynoldsa Re_{v3} zastosowano równanie charakterystyki mocy (71). Dla zakresu laminarnego ($Re_{v3} \leq 6,7$ [65]) zastosowano tylko pierwszy człon równania, natomiast dla $Re_{v3} > 6,7$ człon pierwszy i trzeci, co odpowiada postaci przekształconego równania Erguna (86). Można zauważyć, że punkty otrzymane dla emulsji o obniżonym udziale objętościowym fazy rozproszonej (oznaczone jako $\phi < 0,5$) oraz dla emulsji o podwyższonej lepkości fazy ciągłej (oznaczone jako $\eta_d/\eta_c < 0,3$) mają przebieg odmienny od pozostałych, co może wynikać z różnic w uzyskiwanych pozornych prędkościach przepływu v_0 . Z tego względu stałe równania (71) wyznaczono dla każdego z tych trzech przypadków oddzielnie. Wyniki estymacji nieliniowej zestawiono w tabeli 32, natomiast na rysunku 111 zestawiono obserwowane i przewidywane wartości liczby Newtona.



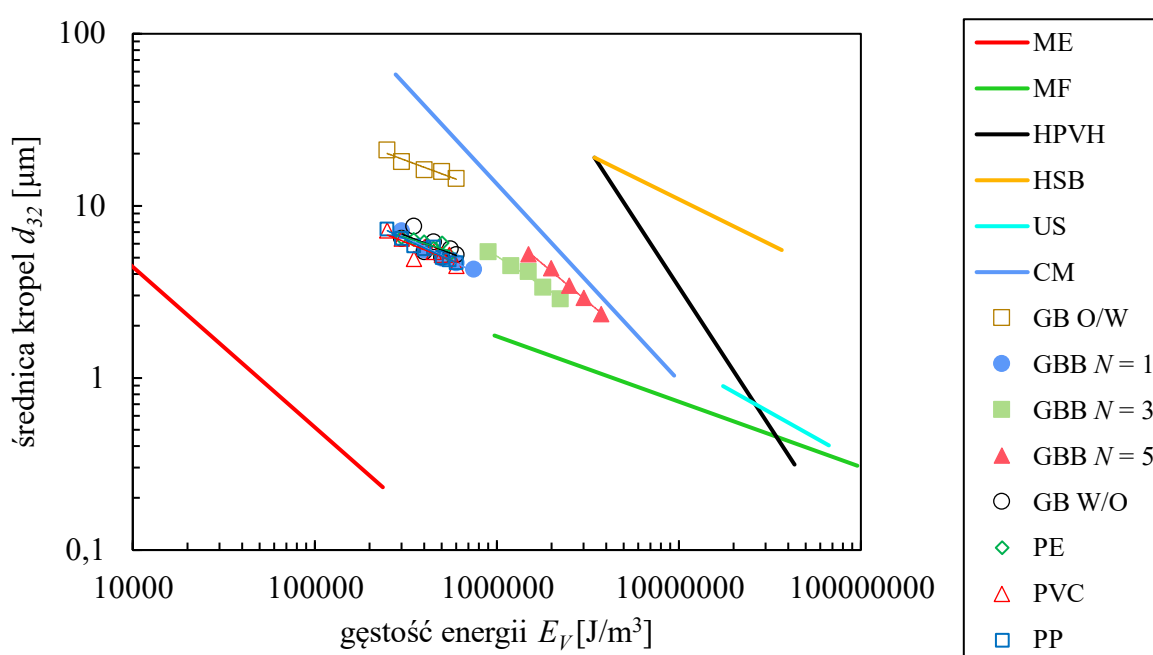
Rysunek 111 Porównanie obserwowanych i przewidywanych na podstawie równania charakterystyki mocy przetwarzania (71) wartości Ne_v

Równanie Erguna jest adekwatne do wyznaczania spadków ciśnienia podczas przepływu jednofazowego. W przypadku emulsji równanie Erguna również może być stosowane, szczególnie wtedy, gdy średnica kropeł jest zdecydowanie mniejsza od średnicy porów. Przykładowo w pracy [51] równanie Erguna było słuszne dla przepływu emulsji, a bezwymiarowa średnica kropeł mieściła się w zakresie $d_{32}/d_v \in (0,003; 0,01)$. W przypadku badanych emulsji bezwymiarowe średnice kropeł d_{32}/d_v mieściły się w zakresie od 0,01 do

0,43. Wielkość kropeł była więc porównywalna z wielkością porów. Z przeprowadzonych badań wynika, że równanie Erguna nie ma tutaj zastosowania. Zaproponowane równania pozwalające na określenie spadku ciśnienia są czysto empiryczne i mogą być stosowane do emulsji o podobnych parametrach tj. lepkości fazy ciągłej, rozmiarze kropeł emulsji, premiksu itd. oraz o wyznaczonej w ten sam sposób lepkości. Wyznaczenie równania uogólnionego jest utrudnione z powodu możliwości występowania zjawisk takich jak opóźnianie kropeł względem fazy ciągłej czy występowanie mechanizmów retencyjnych, które mają wpływ na przepuszczalność złoża. Założenie, że równanie Erguna jest spełnione dla wszystkich emulsji jest błędne, a jego zastosowanie wymaga wcześniejszej weryfikacji.

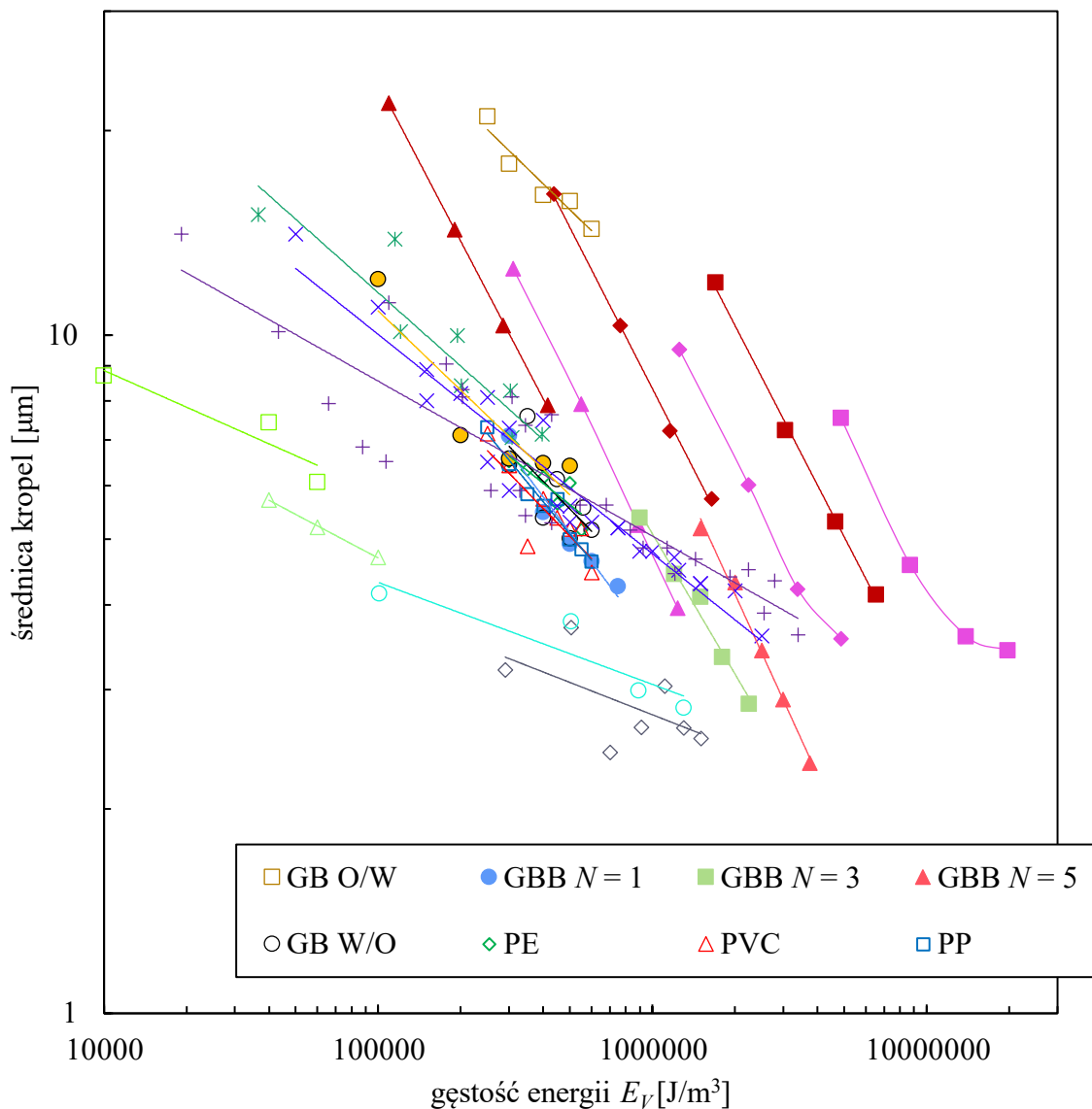
13 EFEKTYWNOŚĆ ENERGETYCZNA MEMBRAN

Na rysunku 112 porównano efektywność energetyczną zaproponowanych membran dynamicznych o wysokości $H = 5$ mm z innymi metodami wytwarzania emulsji. Dane wykorzystane do porównania zostały wcześniej przedstawione na rysunku 15. Zastosowana gęstość energii mieści się w zakresie E_V dla młyna koloidalnego, jednak uzyskiwane średnice kropeł są niższe. Kolejne przetłoczenia wymagają większego nakładu energii, a E_V wkracza w zakres mikrofluidyzatora, który pozwala na uzyskiwanie mniejszych średnic kropeł przy podobnym nakładzie energetycznym.



Rysunek 112 Efektywność energetyczna zaproponowanych membran dynamicznych w porównaniu z innymi metodami wytwarzania emulsji [40] (ME – emulgacja membranowa, MF – mikrofluidyzator, HPVH – wysokociśnieniowy homogenizator zaworowy, HSB - mieszalnik wysokoobrotowy, US - homogenizator ultradźwiękowy, CM - młyn koloidalny)














Na rysunku 113 wyniki własne zestawiono z danymi literaturowymi dla wytwarzania emulsji metodą emulgacji premiksu z wykorzystaniem membran klasycznych, dynamicznych oraz mieszalników statycznych (tabela 33). Można zauważyć, że zastosowane gęstości energii mieszczą się w zakresie tych stosowanych w literaturze. W analizowanych pracach do oceny wielkości kropeł zastosowano aż trzy różne parametry tj. medianę średnic kropeł $d_{0,5}$, objętościową medianę średnic kropeł $d_{V0,5}$ oraz średnią średnicę Sautera d_{32} , co utrudnia porównanie efektywności energetycznej membran.



Rysunek 113 Efektywność energetyczna zaproponowanych membran dynamicznych w porównaniu z danymi literaturowymi (oznaczenia zestawiono w tabeli 33)

W literaturze pojawiły się również dwie odrębne metody wyznaczania gęstości energii. Baumann i współpracownicy [100] wyznaczali E_V na podstawie pomiarów spadków ciśnienia. Wyniki uzyskane przez Suzuki i współpracowników [110, 141] oraz Vladisavljevicia i współpracowników [143] zostały przedstawione na rysunku 113 w oparciu o deklarowane przez autorów ciśnienia transmembranowe. Zwan i współpracownicy [1] a także Nazir i współpracownicy [2] wyznaczali gęstość energii w oparciu o równanie Erguna na podstawie zmierzonego masowego natężenia przepływu.

Tabela 33 Zestawienie danych literaturowych do porównania efektywności energetycznej membran

Autor	Suzuki i in. [141]		Suzuki i in. [110]		Vladislavljević i in. [143]	Zwan i in. [1]	Nazir i in. [2]	Baumann i in.[100]						
Średnica kropeł	$d_{0,5}$		$d_{0,5}$		$d_{V0,5}$	d_{32}	d_{32}	$d_{V0,5}$	$d_{V0,5}$					
Metoda	PME		PME		PME	PME	DMTS	DMTS	mieszanie statyczne					
Typ emulsji	O/W	W/O	O/W		O/W	O/W	O/W	O/W						
ϕ	0,3	0,2	0,5		0,4	0,05	0,05	0,05						
Membrana	PTFE hydrofilowa	PTFE hydrofobowa	MPG		SPG	Stork Veco	GB	PBM (GB)			SMX			
Rozmiar porów [μm]	0,82	1,05	4,2	2,7	8	10 × 405	24,4							
N	1	1	1	1	1-5	1	1, 3, 5	1	4	16	1	4	16	
Znacznik														

Jak pokazano w tej pracy spadki ciśnienia występujące podczas przepływu emulsji obliczane na podstawie równania Erguna nie zawsze są równe rzeczywistym spadkom ciśnienia. Dla porównania, na rysunku 113 umieszczono dane oryginalnie przedstawione przez Nazira i in. [2] (oznaczone jako +) oraz obliczone na podstawie podanego przez autorów ciśnienia przetłaczania (oznaczone jako ×). Jak widać wartości E_V obliczone z wykorzystaniem równania Erguna są zdecydowanie niższe od tych wyznaczonych na podstawie zmierzonych ciśnień przetłaczania. Można zauważyć, że w przypadku wytwarzania emulsji typu O/W z wykorzystaniem membran szklanych GB uzyskano stosunkowo wysokie średnice kropeł d_{32} . Wytwarzanie emulsji W/O prowadziło do otrzymywania podobnych wartości d_{32} niezależnie od zastosowanej membrany. Wartości te zbliżone są do wartości d_{32} przedstawionych w literaturze. W przypadku wielostopniowej emulgacji membranowej premiksu Nazir i współpracownicy [2] uzyskali wspólną zależność $d_{32} = f(E_V)$ dla wszystkich przetłoczeń, natomiast Baumann i współpracownicy [100] uzyskali osobne zależności $d_{V0,5} = f(E_V)$ dla każdego z rozpatrywanych przetłoczeń. W przypadku wyników badań uzyskanych dla hydrofobowej membrany szklanej GBB, podobnie jak u Baumanna i in [100], otrzymano różne zależności $d_{32} = f(E_V)$ dla poszczególnych przetłoczeń.

14 PODSUMOWANIE

Zaprojektowano i zbudowano aparat umożliwiający jednoczesne wytwarzanie emulsji wstępnej przy użyciu mieszadła mechanicznego oraz emulsji końcowej przy użyciu membrany dynamicznej. Aby zweryfikować jego użyteczność, podjęto próby wytwarzania emulsji typu olej w wodzie z zastosowaniem jako membrany dynamicznej złoża mikrokulek szklanych. Jako fazę ciągłą zastosowano wodę z dodatkiem emulgatora Tween 40, natomiast jako fazę rozproszoną olej rzepakowy. Testy nowego rozwiązania konstrukcyjnego wykazały, że jest możliwe zastosowanie zaprojektowanego i zbudowanego aparatu do wytwarzania emulsji metodą emulgacji membranowej premiksu. Przetłaczanie premiksu bezpośrednio po mieszaniu pozwoliło na wyeliminowanie etapu jego przetłaczania w instalacji, podczas którego dochodzi do jego częściowego rozdziału grawitacyjnego. Uzyskiwane wyniki były porównywalne z literaturowymi.

Wykazano możliwość wytwarzania emulsji typu woda w oleju metodą DMTS z wykorzystaniem emulsji modelowej, której fazę ciągłą stanowiła nafta kosmetyczna z dodatkiem emulgatora Span 80, natomiast fazę rozproszoną 3-procentowy wodny roztwór chlorku sodu. Emulsje W/O uzyskano przy wykorzystaniu membrany zbudowanej z hydrofilowych mikrokulek szklanych. Mimo iż uzyskane emulsje charakteryzowały się niewielką średnicą kropeł, następował proces koalescencji. Poprawę stabilności emulsji uzyskano stosując mikrokulki szklane poddane procesowi hydrofobizacji powierzchni (GBB). Na tej podstawie wykazano, że w przypadku zastosowania membran dynamicznych do wytwarzania emulsji W/O należy stosować membrany hydrofobowe.

Ustalono zostały najkorzystniejsze warunki wytwarzania emulsji typu woda w oleju w zbudowanym urządzeniu z wykorzystaniem hydrofobowych membran szklanych. Głównym czynnikiem wpływającym na średnice kropeł emulsji jest prędkość przepływu, która rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia przetłaczania, ze wzrostem średnicy porów oraz ze spadkiem wysokości złoża. Kilkakrotne przetłaczanie przez membranę prowadzi do dalszej redukcji rozmiarów kropeł emulsji. Ustalono także, że przy wykonaniu odpowiedniej ilości przetłoczeń przez membranę, niezależnie od średnic kropeł premiksu (w zakresie od 8 μm do 25,5 μm) uzyskiwane są emulsje końcowe, których średnice kropeł nie różnią się statystycznie.

Ustalono wpływ lepkości fazy ciągłej (η_c), udziału objętościowego fazy wewnętrznej (ϕ) oraz stężenia i rodzaju emulgatora na proces wytwarzania emulsji przy użyciu

membran dynamicznych. Wpływ lepkości fazy ciągłej oceniano w zakresie $\eta_d/\eta_c \in (0,04; 0,30)$. W przypadku pierwszego przetłoczenia obserwowano spadek średnicy kropeł wraz ze wzrostem wartości η_d/η_c . Kolejne przetłoczenia prowadziły do zmniejszania się różnic pomiędzy emulsjami. W przypadku piątego przetłoczenia emulsje wytworzone dla wszystkich wartości stosunku lepkości η_d/η_c miały średnice nieróżniące się statystycznie od siebie.

Z przeprowadzonych badań wynika, że obniżenie udziału objętościowego fazy wewnętrznej z $\phi = 0,5$ do $\phi = 0,3$ i $\phi = 0,1$ prowadzi do zwiększenia wydajności procesu, jednak zakres otrzymywanych średnic kropeł jest podobny dla wszystkich badanych wartości ϕ .

W badaniach zastosowano emulgatory o HLB wynoszącym 4,3, 3,05 oraz 1,8. Najwyższe średnice kropeł emulsji otrzymano dla emulgatora o HLB równym 1,8, najniższe zaś dla HLB = 4,3. Wzrost średnicy kropeł wiąże się także z obniżeniem stabilności emulsji.

Podsumowaniem wszystkich eksperymentów dotyczących hydrofobowych membran szklanych jest zaproponowane równanie korelacyjne pozwalające na wyznaczenie średnicy kropeł emulsji w postaci:

$$\frac{d_{32}}{d_v} = Q \cdot We_v^{-0,50} \cdot Ne_v^{-0,37} \cdot \left(\frac{H_e}{D}\right)^{-0,32} \cdot \left(\frac{\eta_d}{\eta_c}\right)^{-0,11} \quad (87)$$

Uzyskane wykładniki potęgowe są słuszne dla emulsji typu woda w oleju uzyskiwanych przy użyciu hydrofobowych membran dynamicznych składających się z cząstek kulistych, gdy rozmiar kropeł jest względnie niezależny od ciśnienia osmotycznego. Stała Q jest specyficzna dla danej emulsji i zależy od udziału objętościowego fazy rozproszonej ϕ , właściwości oraz stężenia emulgatora. Aby scharakteryzować moc przetłaczania przez membrany, zastosowano równanie:

$$Ne_v = \frac{b_1}{Re_{v3}} \quad (88)$$

słuszne dla zakresu przepływu laminarnego. Wartość b_1 jest specyficzna dla danej emulsji, przy czym inne wartości stałej otrzymywano tylko wtedy, gdy zmiana składu emulsji wiązała się ze znaczącą zmianą lepkości.

Do budowy membran dynamicznych zaproponowano również cząstki polietylenu (PE), polipropylenu (PP) oraz poli(chlorku winylu) (PVC) o nieregularnych kształtach. Membrany te

również pozwoliły na wytwarzanie emulsji typu W/O. W przypadku złóż PVC i PP wydajność procesu była znacznie wyższa w porównaniu do cząstek PE i GBB, co powiązano z ich wysoką porowatością. W przypadku zastosowania wielokrotnej emulgacji membranowej, za pomocą cząstek PP uzyskano większą redukcję wielkości kropeł emulsji w porównaniu do cząstek GBB. Cząstki polimerowe ze względu na swój kształt powodowały występowanie wyższych oporów przepływu w porównaniu do membran z cząstek kulistych. Korzystanie z membran z tworzyw sztucznych będzie więc droższe pod względem kosztów eksploatacyjnych, jednak koszt samej membrany jest mniejszy. Niepotrzebne jest przeprowadzanie procesu hydrofobizacji, gdyż cząstki te są z natury hydrofobowe. Hydrofobizacja jest natomiast kosztowna ze względu na wysokie ceny substratów reakcji, skomplikowaną procedurę oraz ryzyko związane ze stosowaniem odczynników, takich jak toluen czy też roztwór pirania.

Efektywność energetyczną zaprojektowanych membran dynamicznych porównano z danymi literaturowymi. Jest ona wyższa w porównaniu do młyna koloidalnego, jednak w zakresie wyższych gęstości energii niższa w porównaniu do mikrofluidyzatora. Porównanie z danymi literaturowymi dotyczącymi emulgacji membranowej okazało się trudniejsze ze względu na stosowanie różnych zastępczych średnic kropeł emulsji. Możliwe było tylko porównanie z autorami stosującymi średnicę Sautera d_{32} . Otrzymywane wartości d_{32} dla emulsji W/O były zbliżone do tych przedstawionych w literaturze. W przypadku wielostopniowej emulgacji membranowej premiksu otrzymano różne zależności średnic od gęstości energii dla poszczególnych przetłoczeń, a zastosowane gęstości energii mieściły się w zakresie tych stosowanych w literaturze.

15 WNIOSKI

Z przeprowadzonych studiów literaturowych oraz badań własnych wynikają następujące wnioski:

1. Do prowadzenia procesu homogenizacji emulsji metodą DMTS najlepiej wykorzystać mieszalnik ciśnieniowy z zamontowaną w dnie membraną dynamiczną. Takie urządzenie jest stosunkowo proste do zbudowania i eliminuje konieczność przetłaczania emulsji pompą wysokociśnieniową z mieszalnika mechanicznego do zbiornika ciśnieniowego.
2. Membrany dynamiczne można stosować do homogenizacji premiksu nie tylko emulsji typu olej w wodzie, ale również woda w oleju. Czynnikiem, który należy barć pod uwagę przy projektowaniu membran dynamicznych, jest zwilżalność powierzchni materiału, z którego wykonane są cząstki stałe. W przypadku emulsji O/W powinny być stosowane hydrofilowe membrany dynamiczne, natomiast w przypadku emulsji W/O membrany hydrofobowe.
3. Głównym czynnikiem wpływającym na średnice kropeł emulsji jest prędkość przepływu. Wzrost prędkości przepływu, przy zachowaniu tej samej średnicy kanalików, prowadzi do otrzymywania emulsji o mniejszej średnicy kropeł.
4. Poprzez wykonanie odpowiedniej ilości przetłoczeń przez membranę, uzyskiwane są emulsje końcowe o zbliżonym rozmiarze kropeł, niezależnym od średnic kropeł użytego premiksu. Tym samym prowadząc emulgację wielostopniową z użyciem membrany dynamicznej możliwe jest skrócenie czasu mieszania premiksu. Zastosowanie krótkich czasów wytwarzania premiksu pozwala obniżyć koszty prowadzenia procesu. Potencjalnie umożliwi również przeprojektowanie urządzenia do prowadzenia procesu DMTS na aparat o działaniu ciągłym.
5. Do korelacji średnic kropeł emulsji uzyskanych metodą DMTS można wykorzystać równanie zaproponowane do korelacji średnicy kropeł emulsji homogenizowanych przy użyciu mieszalników statycznych. W równaniu tym wartość stałej Q jest zależna od rodzaju emulsji.
6. W literaturze dotyczącej emulgacji DMTS często spotykanym podejściem jest określanie spadków ciśnienia w oparciu o równania Erguna. Eksperymentalnie wyznaczone są jedynie średnice kropeł emulsji przetłoczonych przez membranę dynamiczną. Podejście takie może prowadzić do uzyskania spadków ciśnienia znacznie odbiegających od wartości rzeczywistych. Równanie Erguna znajduje zastosowanie do obliczania spadków ciśnienia emulsji, ale jedynie w przypadku, gdy krople są znacznie mniejszej średnicy od średnicy

kanalików. W przypadku membran dynamicznych średnica kropeł jest porównywalna do średnicy kanału (d_{32}/d_v od 0,01 do 0,5), tym samym równanie Erguna nie powinno być stosowane.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. A. van der Zwan, C. G. P. H. Schroën, i R. M. Boom, „Premix membrane emulsification by using a packed layer of glass beads”, *AIChE Journal*, 54 (8), s. 2190–2197, 2008, doi: 10.1002/aic.11508.
- [2] A. Nazir, R. M. Boom, i K. Schroën, „Droplet break-up mechanism in premix emulsification using packed beds”, *Chemical Engineering Science*, 92, s. 190–197, 2013, doi: 10.1016/j.ces.2013.01.021.
- [3] A. Nazir, R. M. Boom, i K. Schroën, „Influence of the emulsion formulation in premix emulsification using packed beds”, *Chemical Engineering Science*, 116, s. 547–557, 2014, doi: 10.1016/j.ces.2014.05.009.
- [4] W. Kaade, C. Güell, A. Ballon, J. Mellado-Carretero, S. De Lamo-Castellví, i M. Ferrando, „Dynamic membranes of tunable pore size for lemon oil encapsulation”, *LWT Food Science and Technology*, 123, s. 109090, 2020, doi: 10.1016/j.lwt.2020.109090.
- [5] J. Wang *i in.*, „Low-energy membrane-based processes to concentrate and encapsulate polyphenols from carob pulp”, *Journal of Food Engineering*, 281, s. 109996, 2020, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2020.109996.
- [6] H. Sawalha, S. Sahin, i K. Schroën, „Preparation of polylactide microcapsules at a high throughput with a packed-bed premix emulsification system”, *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (24), 2016, doi: 10.1002/app.43536.
- [7] Y. Ladjal Ettoumi, C. Berton-Carabin, M. Chibane, i K. Schroën, „Legume protein isolates for stable acidic emulsions prepared by premix membrane emulsification”, *Food Biophysics*, 12 (1), s. 119–128, 2017, doi: 10.1007/s11483-017-9471-x.
- [8] J. Wang *i in.*, „Black soldier fly (*Hermetia illucens*) protein concentrates as a sustainable source to stabilize O/W emulsions produced by a low-energy high-throughput emulsification technology”, *Foods*, 10 (5), 2021, doi: 10.3390/foods10051048.
- [9] V. Eisinaite, D. Juraite, K. Schroën, i D. Leskauskaitė, „Preparation of stable food-grade double emulsions with a hybrid premix membrane emulsification system”, *Food Chemistry*, 206, s. 59–66, 2016, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.03.046.
- [10] J. Wang, A. Ballon, K. Schroën, S. de Lamo-Castellví, M. Ferrando, i C. Güell, „Polyphenol loaded W1/O/W2 emulsions stabilized with lesser mealworm (*Alphitobius diaperinus*) protein concentrate produced by membrane emulsification: stability under simulated storage, process, and digestion conditions”, *Foods*, 10 (12), s. 2997, 2021, doi: 10.3390/foods10122997.
- [11] J. Gilewicz, *Emulsje*, I., Warszawa: PWN, 1957.
- [12] E. T. Dutkiewicz, *Fizykochemia powierzchni*, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1998.
- [13] D. A. Alvarado i S. S. Marsden Jr., „Flow of oil-in-water emulsions through tubes and porous media”, *Society of Petroleum Engineers Journal*, 19 (06), s. 369–377, 1979, doi: 10.2118/5859-PA.
- [14] T. F. Tadros, „Emulsion Science and Technology: A General Introduction”, w *Emulsion Science and Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, s. 1–56.
- [15] A. I. A. Mohamed, A. S. Sultan, I. A. Hussein, i G. A. Al-Muntasheri, „Influence of surfactant structure on the stability of water-in-oil emulsions under high-temperature high-salinity conditions”, *Journal of Chemistry*, 2017, s. 5471376, 2017, doi: 10.1155/2017/5471376.
- [16] E. Sikora, *Cosmetic emulsions*, Kraków: Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2019.
- [17] J. Cygańska i J. Witwicka, *Emulgatory i emulsje w przemyśle spożywczym*, Warszawa: Wydawnictwo przemysłu lekkiego i spożywczego, 1967.

- [18] M. Dziubiński, T. Kiljański, i J. Sęk, *Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii*, Monografie Politechniki Łódzkiej, 2014.
- [19] A. C. Uzoigwe, „Emulsion rheology and flow through synthetic porous media”, PhD thesis, Stanford University, Department of Petroleum Engineering, Stanford, 1970.
- [20] T. G. Mason, „New fundamental concepts in emulsion rheology”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 4 (3), s. 231–238, 1999, doi: 10.1016/S1359-0294(99)00035-7.
- [21] G. M. Sutheim, *Introduction to Emulsions*, Chemical publishing Company, Incorporated, 1946.
- [22] L. L. Schramm, „Petroleum Emulsions”, w *Emulsions*, 231, 0 t., American Chemical Society, 1992, s. 1–49.
- [23] D. J. McClements, „Emulsion stability”, w *Food emulsions : principles, practice, and techniques*, wyd. 2., CRC Press, 2005, s. 269–340.
- [24] R. Zieliński, *Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowania*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, 2017.
- [25] R. Pal, „Effect of droplet size on the rheology of emulsions”, *AIChE Journal*, 42 (11), s. 3181–3190, 1996, doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690421119>.
- [26] M. Capdevila, A. Maestro, M. Porras, i J. M. Gutiérrez, „Preparation of Span 80/oil/water highly concentrated emulsions: Influence of composition and formation variables and scale-up”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 345 (1), s. 27–33, 2010, doi: 10.1016/j.jcis.2010.01.045.
- [27] Y. Cao, E. Dickinson, i D. J. Wedlock, „Creaming and flocculation in emulsions containing polysaccharide”, *Food Hydrocolloids*, 4 (3), s. 185–195, 1990, doi: 10.1016/S0268-005X(09)80151-3.
- [28] G. Vélez, M. A. Fernández, J. Muñoz, P. A. Williams, i R. J. English, „Role of hydrocolloids in the creaming of oil in water emulsions.”, *Journal of agricultural and food chemistry*, 51 (1), s. 265–269, 2003, doi: 10.1021/jf020664n.
- [29] S. Różańska, L. Broniarz-Press, J. Różański, P. T. Mitkowski, M. Ochowiak, i S. Woziwodzki, „Extensional viscosity of o/w emulsion stabilized by polysaccharides measured on the opposed-nozzle device”, *Food Hydrocolloids*, 32 (1), s. 130–142, 2013, doi: 10.1016/j.foodhyd.2012.12.018.
- [30] E. Piacentini, „Emulsifiers”, w *Encyclopedia of Membranes*, E. Drioli i L. Giorno, Red. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, s. 679–679.
- [31] W. D. Bancroft, „The Theory of Emulsification, V”, *The Journal of Physical Chemistry*, 17 (6), s. 501–519, 1913, doi: 10.1021/j150141a002.
- [32] J. T. Davies, „A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent”, w *Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity. 1: 426. -103- of references*, 1957.
- [33] „Span and Tween”, Croda Europe Ltd, 2009. .
- [34] W. C. Griffin, „Classification of Surface Active Agents by HLB”, *Journal of Cosmetic Science*, 1 (5), s. 311–326, 1949.
- [35] „The HLB System Croda’s Time-Saving Guide to Surfactant Selection Personal Care Edition”, CRODA. .
- [36] C. Fox, „Rationale for the selection of emulsifying agents”, *Cosmetics and toiletries*, 1986.
- [37] W. C. Griffin, „Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 5 (4), s. 249–256, 1954.
- [38] M. Bockisch, „Fat as or in Food”, w *Fats and Oils Handbook*, AOCS Press.

- [39] J. Vander Kloet i L. L. Schramm, „The effect of shear and oil/water ratio on the required hydrophile-lipophile balance for emulsification”, *Journal of Surfactants and Detergents*, 5 (1), s. 19–24, 2002, doi: 10.1007/s11743-002-0200-6.
- [40] D. J. McClements, „Emulsion formation”, w *Food emulsions : principles, practice, and techniques*, wyd. 2., CRC Press, 2005, s. 233–268.
- [41] A. Einstein, *Investigations on the theory of the Brownian movement*, Dover Publications, 1956.
- [42] R. Roscoe, „The viscosity of suspensions of rigid spheres”, *British Journal of Applied Physics*, 3 (8), s. 267–269, 1952, doi: 10.1088/0508-3443/3/8/306.
- [43] G. I. Taylor, „The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid”, *Proceedings of Royal Society*, A138, s. 41–48, 1932.
- [44] I. M. Krieger i T. J. Dougherty, „A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres”, *Transactions of the Society of Rheology*, 3 (1), s. 137–152, 1959, doi: 10.1122/1.548848.
- [45] R. Pal, „A novel method to correlate emulsion viscosity data”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137 (1), s. 275–286, 1998, doi: 10.1016/S0927-7757(97)00374-9.
- [46] K. K. Krynke i J. P. Sęk, „Predicting viscosity of emulsions in the broad range of inner phase concentrations”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 245 (1), s. 81–92, 2004, doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.06.006.
- [47] K. K. Krynke i J. Sęk, „A new model for predicting viscosity of diluted emulsions”, *Chemical and Process Engineering*, 28, s. 1007–1019, 2007.
- [48] L. Broniarz-Press, M. Ochowiak, J. Róžański, W. Szaferski, i S. Woziwodzki, *Przepływ trójfazowy gaz-ciecz-ciecz w dyszach rozpryskowych*, Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2010.
- [49] I. Hołowacz, B. Kawalec-Pietrenko, D. Konopacka-Łyskawa, N. Błachnio, i J. Glazer, „Opadanie niezakłócone cząstek kulistych w emulsjach”, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, Nr 6, s. 29–30, 2008.
- [50] Z. Kembłowski, J. Sęk, i K. K. Krynke, „Własności reologiczne emulsji typu olej w wodzie w funkcji jej struktury”, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 22 (3C), s. 711–716, 2001.
- [51] S. Róžańska i J. Róžański, „Flow of Emulsions Stabilized by Polymers Through Packed Bed”, *Transport in Porous Media*, 128 (2), s. 321–343, 2019, doi: 10.1007/s11242-019-01246-6.
- [52] R. J. Schick, „Spray Technology Reference Guide: Understanding Drop Size”, Spraying Systems Co., 2008. .
- [53] Z. Orzechowski i J. Prywer, *Rozpylanie cieczy*, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1991.
- [54] „A basic guide to particle characterization”, Malvern Instruments Limited, 2015. .
- [55] R. A. Mugele i H. D. Evans, „Droplet Size Distribution in Sprays”, *Industrial & Engineering Chemistry*, 43 (6), s. 1317–1324, 1951, doi: 10.1021/ie50498a023.
- [56] A. Markowska-Radomska, „Mechanizmy dyfuzji i fragmentacji w procesie uwalniania składnika z emulsji wielokrotnych”, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2012.
- [57] N. P. Cheremisinoff, „An Introduction to Liquid Filtration”, w *Liquid Filtration (2nd Edition)*, Elsevier, 1998.
- [58] A. E. Scheidegger, *The physics of flow through porous media*, wyd. 3., University of Toronto Press, 1974.
- [59] A. Satter i G. M. Iqbal, „Reservoir rock properties”, w *Reservoir Engineering*, A. Satter i G. M. Iqbal, Red. Boston: Gulf Professional Publishing, 2016, s. 29–79.

- [60] J. Comiti i M. Renaud, „A new model for determining mean structure parameters of fixed beds from pressure drop measurements: application to beds packed with parallelepipedal particles”, *Chemical Engineering Science*, 44 (7), s. 1539–1545, 1989, doi: 10.1016/0009-2509(89)80031-4.
- [61] S. Ergun, „Fluid flow through packed columns”, *Chemical Engineering Progress*, 48 (2), s. 89–94, 1952.
- [62] R. G. Holdich, „Fluid flow through porous media”, w *Fundamentals of Particle Technology*, 2002, s. 21–28.
- [63] R. P. Chhabra i J. F. Richardson, „Particulate systems”, w *Non-Newtonian Flow in the Process Industries*, R. P. Chhabra i J. F. Richardson, Red. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999, s. 206–259.
- [64] P. N. Dwivedi i S. N. Upadhyay, „Particle-fluid mass transfer in fixed and fluidized beds”, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 16 (2), s. 157–165, 1977, doi: 10.1021/i260062a001.
- [65] R. Koch i A. Noworyta, *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1992.
- [66] T. Ahmed, *Reservoir Engineering Handbook (5th Edition)*, Elsevier, 2019.
- [67] H. Teng i T. S. Zhao, „An extension of Darcy’s law to non-Stokes flow in porous media”, *Chemical Engineering Science*, 55 (14), s. 2727–2735, 2000, doi: 10.1016/S0009-2509(99)00546-1.
- [68] M. C. Sukop, H. Huang, P. F. Alvarez, E. A. Variano, i K. J. Cunningham, „Evaluation of permeability and non-Darcy flow in vuggy macroporous limestone aquifer samples with lattice Boltzmann methods”, *Water Resources Research*, 49 (1), s. 216–230, 2013, doi: 10.1029/2011WR011788.
- [69] P. Forchheimer, „Wasserbewegung durch Boden”, *Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure*, 45, s. 1782–1788, 1901.
- [70] R. Haas i W.-M. Kulicke, „Characterization of Dilute Polyacrylamide and Polystyrene Solutions by Means of Porous Media Flow”, w *The Influence of Polymer Additives on Velocity and Temperature Fields*, Berlin, Heidelberg, 1985, s. 119–129.
- [71] M. Błaszczuk, J. Sęk, Ł. Przybysz, i P. Pacholski, „Experimental investigation into influence of oil-in-water emulsions flow on permeability of porous bed”, *World Scientific News*, 70 (22), s. 241–251, 2017.
- [72] M. M. Błaszczuk, J. P. Sęk, i Ł. Przybysz, „Modeling and experimental data of the flow of highly concentrated emulsions in porous media”, *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 23 (6), s. 1444–1454, 2020, doi: 10.1016/j.jestch.2020.07.003.
- [73] C. D. McAuliffe, „Oil-in-water emulsions and their flow properties in porous media”, *Journal of Petroleum Technology*, 25 (06), s. 727–733, 1973, doi: 10.2118/4369-PA.
- [74] C. Romero, B. Bazin, A. Zaitoun, i F. Leal-Calderon, „Behavior of a scale inhibitor water-in-oil Emulsion in porous media”, *SPE Production & Operations*, 22 (02), s. 191–201, 2007, doi: 10.2118/98275-PA.
- [75] Y. Zhou, D. Yin, D. Wang, i X. Gao, „Emulsion particle size in porous media and its effect on the displacement efficiency”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39 (10), s. 1532–1536, 2018, doi: 10.1080/01932691.2017.1421082.
- [76] H. Soo i C. J. Radke, „Flow mechanism of dilute, stable emulsions in porous media”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 23 (3), s. 342–347, 1984, doi: 10.1021/i100015a014.
- [77] L. A. Spielman i S. L. Goren, „Progress in Induced Coalescence and a New Theoretical Framework for Coalescence by Porous Media”, *Industrial & Engineering Chemistry*, 62 (10), s. 10–24, 1970, doi: 10.1021/ie50730a003.

- [78] L. A. Spielman i Y.-P. Su, „Coalescence of oil-in-water suspensions by flow through porous media”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 16 (2), s. 272–282, 1977, doi: 10.1021/i160062a018.
- [79] A. Cortis i T. A. Ghezzehei, „On the transport of emulsions in porous media”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 313 (1), s. 1–4, 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2007.04.021.
- [80] J. Cai, C. Li, X. Tang, F. Ayello, S. Richter, i S. Nesic, „Experimental study of water wetting in oil–water two phase flow—Horizontal flow of model oil”, *Chemical Engineering Science*, 73, s. 334–344, 2012, doi: 10.1016/j.ces.2012.01.014.
- [81] A. B. Metzner i J. C. Reed, „Flow of non-newtonian fluids—correlation of the laminar, transition, and turbulent-flow regions”, *AIChE Journal*, 1 (4), s. 434–440, 1955, doi: 10.1002/aic.690010409.
- [82] H. Soo i C. J. Radke, „A filtration model for the flow of dilute, stable emulsions in porous media—I. Theory”, *Chemical Engineering Science*, 41 (2), s. 263–272, 1986, doi: 10.1016/0009-2509(86)87007-5.
- [83] O. F. Devereux, „Emulsion flow in porous solids: I. A flow model”, *The Chemical Engineering Journal*, 7 (2), s. 121–128, 1974, doi: 10.1016/0300-9467(74)85005-7.
- [84] H. Soo, „Flow of dilute, stable emulsions in porous media”, PhD thesis, University of California, Berkeley, 1983.
- [85] M. M. Błaszczuk, J. P. Sęk, i Ł. Przybysz, „Modeling of flow resistance and concentration changes during the pressure transport of emulsion through porous media”, *Chemical Engineering Research and Design*, 127, s. 10–21, 2017, doi: 10.1016/j.cherd.2017.08.018.
- [86] M. M. Błaszczuk, J. P. Sęk, i Ł. Przybysz, „Capillary bundle model for gravitational flow of emulsion through granular media and experimental validation”, *Chemical Engineering Science*, 155, s. 415–427, 2016, doi: 10.1016/j.ces.2016.08.032.
- [87] M. I. Romero, M. S. Carvalho, i V. Alvarado, „Experiments and network model of flow of oil-water emulsion in porous media”, *Physical Review E*, 84 (4), s. 046305, 2011, doi: 10.1103/PhysRevE.84.046305.
- [88] B. P. Ho i L. G. Leal, „The creeping motion of liquid drops through a circular tube of comparable diameter”, *Journal of Fluid Mechanics*, 71 (2), s. 361–383, 1975, doi: 10.1017/S0022112075002625.
- [89] W. L. Olbricht i L. G. Leal, „The creeping motion of liquid drops through a circular tube of comparable diameter: the effect of density differences between the fluids”, *Journal of Fluid Mechanics*, 115, s. 187–216, 1982, doi: 10.1017/S0022112082000718.
- [90] S. Cobos, M. S. Carvalho, i V. Alvarado, „Flow of oil–water emulsions through a constricted capillary”, *International Journal of Multiphase Flow*, 35 (6), s. 507–515, 2009, doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2009.02.018.
- [91] M. J. Martinez i K. S. Udell, „Axisymmetric creeping motion of drops through circular tubes”, *Journal of Fluid Mechanics*, 210, s. 565–591, 1990, doi: 10.1017/S0022112090001409.
- [92] D. J. McClements, „Context and background”, w *Food emulsions : principles, practice, and techniques*, wyd. 2., CRC Press, 2005, s. 1–26.
- [93] M. Rayner i P. Dejmek, *Engineering aspects of food emulsification and homogenization*, CRC Press, 2015.
- [94] P. J. Fellows, „Size reduction”, w *Food Processing Technology (Fourth Edition)*, P. J. Fellows, Red. Woodhead Publishing, 2017, s. 291–328.
- [95] E. van der Zwan, K. Schroën, K. van Dijke, i R. Boom, „Visualization of droplet break-up in pre-mix membrane emulsification using microfluidic devices”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 277 (1), s. 223–229, 2006, doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.11.064.

- [96] A. Nazir, K. Schroën, i R. Boom, „Premix emulsification: A review”, *Journal of Membrane Science*, 362 (1), s. 1–11, 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2010.06.044.
- [97] T. Nakashima i M. Shimizu, „Preparation of monodispersed O/W emulsion by porous glass membrane”, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 19 (6), s. 984–990, 1993, doi: 10.1252/kakoronbunshu.19.984.
- [98] C. Charcosset, I. Limayem, i H. Fessi, „The membrane emulsification process—a review”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 79 (3), s. 209–218, 2004, doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.969>.
- [99] G. T. Vladislavljević i R. A. Williams, „Recent developments in manufacturing emulsions and particulate products using membranes”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 113 (1), s. 1–20, 2005, doi: 10.1016/j.cis.2004.10.002.
- [100] A. Baumann, S. A. K. Jeelani, B. Holenstein, P. Stössel, i E. J. Windhab, „Flow regimes and drop break-up in SMX and packed bed static mixers”, *Chemical Engineering Science*, 73, s. 354–365, 2012, doi: 10.1016/j.ces.2012.02.006.
- [101] T. Nakashima, M. Shimizu, i M. Kukizaki, „Preparation of uniform W/O emulsion using membrane emulsification method”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 25 (19), 1992.
- [102] T. Nakashima, M. Shimizu, i M. Kukizaki, „Membrane emulsification by microporous glass”, *Key Engineering Materials*, 61–62, s. 513–516, 1992, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.61-62.513.
- [103] I. Kobayashi, M. Nakajima, i S. Mukataka, „Preparation characteristics of oil-in-water emulsions using differently charged surfactants in straight-through microchannel emulsification”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 229 (1), s. 33–41, 2003, doi: 10.1016/j.colsurfa.2003.08.005.
- [104] A. J. Abrahamse, R. van Lierop, R. G. M. van der Sman, A. van der Padt, i R. M. Boom, „Analysis of droplet formation and interactions during cross-flow membrane emulsification”, *Journal of Membrane Science*, 204 (1), s. 125–137, 2002, doi: 10.1016/S0376-7388(02)00028-5.
- [105] R. Katoh, Y. Asano, A. Furuya, K. Sotoyama, i M. Tomita, „Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system”, *Journal of Membrane Science*, 113 (1), s. 131–135, 1996, doi: 10.1016/0376-7388(95)00227-8.
- [106] G. T. Vladislavljević, M. Shimizu, i T. Nakashima, „Permeability of hydrophilic and hydrophobic Shirasu-porous-glass (SPG) membranes to pure liquids and its microstructure”, *Journal of Membrane Science*, 250 (1), s. 69–77, 2005, doi: 10.1016/j.memsci.2004.10.017.
- [107] C.-J. Cheng, L.-Y. Chu, i R. Xie, „Preparation of highly monodisperse W/O emulsions with hydrophobically modified SPG membranes”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300 (1), s. 375–382, 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2006.03.056.
- [108] N. Yamazaki, K. Naganuma, M. Nagai, G. Ma, i S. Omi, „Preparation of W/O (water-in-oil) emulsions using a PTFE (Polytetrafluoroethylene) membrane—A New emulsification device”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 24 (2), s. 249–257, 2003, doi: 10.1081/DIS-120019976.
- [109] R. A. Williams *i in.*, „controlled production of emulsions using a crossflow membrane: part II: industrial scale manufacture”, *Chemical Engineering Research and Design*, 76 (8), s. 902–910, 1998, doi: 10.1205/026387698525702.
- [110] K. Suzuki, I. Shuto, i Y. Hagura, „Characteristics of the membrane emulsification method combined with preliminary emulsification for preparing corn oil-in-water emulsions”, *Food Science and Technology International, Tokyo*, 2 (1), s. 43–47, 1996, doi: 10.3136/fsti9596t9798.2.43.

- [111] K. Suzuki, K. Hayakawa, i Y. Hagura, „Preparation of high concentration O/W and W/O emulsions by the membrane phase inversion emulsification using PTFE membranes”, *Food Science and Technology Research*, 5 (2), s. 234–238, 1999, doi: 10.3136/fstr.5.234.
- [112] A. Nazir i G. T. Vladislavljević, „Droplet breakup mechanisms in premix membrane emulsification and related microfluidic channels”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 290, s. 102393, 2021, doi: 10.1016/j.cis.2021.102393.
- [113] G. T. Vladislavljević, M. Shimizu, i T. Nakashima, „Preparation of monodisperse multiple emulsions at high production rates by multi-stage premix membrane emulsification”, *Journal of Membrane Science*, 244 (1), s. 97–106, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.07.008>.
- [114] D. R. Link, S. L. Anna, D. A. Weitz, i H. A. Stone, „Geometrically mediated breakup of drops in microfluidic devices”, *Physical Review Letters*, 92 (5), s. 054503, 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.92.054503.
- [115] N. Hornig i U. Fritsching, „Liquid dispersion in premix emulsification within porous membrane structures”, *Journal of Membrane Science*, 514, s. 574–585, 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2016.04.051.
- [116] V. Schröder, „Herstellen von Öl-in-Wasser-Emulsionen mit mikroporösen Membranen”, praca doktorska, University of Karlsruhe, 1999.
- [117] U. Lambrich i H. Schubert, „Emulsification using microporous systems”, *Journal of Membrane Science*, 257 (1), s. 76–84, 2005, doi: 10.1016/j.memsci.2004.12.040.
- [118] N. Li i K. Sakaki, „Performance of an emulsion enzyme membrane reactor combined with premix membrane emulsification for lipase-catalyzed resolution of enantiomers”, *Journal of Membrane Science*, 314 (1), s. 183–192, 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.01.052.
- [119] A. Nazir, „Premix emulsification systems”, Wageningen University, 2013.
- [120] J. Mugabi, K. Naohiro, Y. Hiroki, M. Miki, N. Igura, i M. Shimoda, „Preparation of small droplet size monodispersed emulsions at high production rate by continuous intramembrane premix emulsification method”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 52 (3), s. 259–266, 2019, doi: 10.1252/jcej.18we074.
- [121] A. Laouini, C. Charcosset, H. Fessi, i K. Schroen, „Use of dynamic membranes for the preparation of vitamin E-loaded lipid particles: An alternative to prevent fouling observed in classical cross-flow emulsification”, *Chemical Engineering Journal*, 236, s. 498–505, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.10.053.
- [122] S. Sahin, H. Sawalha, i K. Schroën, „High throughput production of double emulsions using packed bed premix emulsification”, *Food Research International*, 66, s. 78–85, 2014, doi: 10.1016/j.foodres.2014.08.025.
- [123] H. Karbstein i H. Schubert, „Developments in the continuous mechanical production of oil-in-water macro-emulsions”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 34 (3), s. 205–211, 1995, doi: 10.1016/0255-2701(94)04005-2.
- [124] S. Middleman, „Drop size distributions produced by turbulent pipe flow of immiscible fluids through a static mixer”, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 13 (1), s. 78–83, 1974, doi: 10.1021/i260049a015.
- [125] F. B. Sprow, „Distribution of drop sizes produced in turbulent liquid—liquid dispersion”, *Chemical Engineering Science*, 22 (3), s. 435–442, 1967, doi: 10.1016/0009-2509(67)80130-1.
- [126] P H Bigg, „Density of water in SI units over the range 0-40°C”, *British Journal of Applied Physics*, 18 (4), s. 521, 1967, doi: 10.1088/0508-3443/18/4/315.
- [127] M. Idzior, M. Bieliński, W. Karpiuk, i P. Stobnicki, „Analiza wpływu temperatury wybranych mieszanin paliw rzepakowych na ich gęstość i lepkość”, w *Logitrans - VII*

- Konferencja Naukowo-Techniczna Logistyka, Systemy Transportowe, Bezpieczeństwo w Transporcie*, 2010, s. 1642–1650.
- [128] I. Gajewska, S. Pietras, J. Rudzińska, i A. Schellenberg, *Poradnik fizykochemiczny*, Warszawa: WNT, 1974.
- [129] „AB104055 | CAS 51851-37-7”, Dostępne na: https://abcr.com/de_en/ab104055. [Dostęp: 24 luty 2023]. .
- [130] K. Sotoyama, Y. Asano, K. Ihara, K. Takahashi, i K. Doi, „Water/oil emulsions prepared by the membrane emulsification method and their stability”, *Journal of Food Science*, 64 (2), s. 211–215, 1999, doi: 10.1111/j.1365-2621.1999.tb15867.x.
- [131] „British Plastics Federation”, Dostępne na: www.bpf.co.uk/. [Dostęp: 12 październik 2022]. .
- [132] „Basell Orlen Polyolefins”, Dostępne na: www.basellorlen.pl. [Dostęp: 12 październik 2022]. .
- [133] „Saint Gobain”, Dostępne na: <https://www.saint-gobain-glass.co.uk/>. [Dostęp: 12 październik 2022]. .
- [134] S. Enferad *in in.*, „Effect of particle size and formulation on powder rheology”, *Particulate Science and Technology*, 39 (3), s. 362–370, 2021, doi: 10.1080/02726351.2020.1738605.
- [135] Z. Kutelova, H. Mainka, K. Mader-Arndt, W. Hintz, i J. Tomas, *Functionalization and surface modification of spherical glass beads*, 2012.
- [136] G. H. Bagheri, C. Bonadonna, I. Manzella, i P. Vonlanthen, „On the characterization of size and shape of irregular particles”, *Powder Technology*, 270, s. 141–153, 2015, doi: 10.1016/j.powtec.2014.10.015.
- [137] E. P. Cox, „A method of assigning numerical and percentage values to the degree of roundness of sand grains”, *Journal of Paleontology*, 1 (3), s. 179–183, 1927.
- [138] R. Luginbühl i H. Leuenberger, „Use of percolation theory to interpret water uptake, disintegration time and intrinsic dissolution rate of tablets consisting of binary mixtures”, *Pharmaceutica Acta Helveticae*, 69 (3), s. 127–134, 1994, doi: 10.1016/0031-6865(94)90013-2.
- [139] „Siatki filtracyjne bezoczkowe – holenderskie”, Dostępne na: <https://siatkifiltracyjne.com.pl/smartblog/3/siatki-filtracyjne-bezoczkowe-holenderskie.html>. [Dostęp: 11 marzec 2021]. .
- [140] A. Stanis, *Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL na przykładach z medycyny*, 1. Statystyki podstawowe, Kraków: StatSoft Polska, 2007.
- [141] K. Suzuki, I. Fujiki, i Y. Hagura, „Preparation of corn oil/water and water/corn oil emulsions using PTFE membranes”, *Food Science and Technology International, Tokyo*, 4 (2), s. 164–167, 1998, doi: 10.3136/fsti9596t9798.4.164.
- [142] T. Yamamoto i H. Kumazawa, „Emulsification of water-kerosene systems with Ramond Supermixer®”, *Proceedings of the 10th APCCHE Congress*, 2004 (1P-09–018), s. 723–723, 2004, doi: 10.11491/apcche.2004.0.723.0.
- [143] G. T. Vladisavljević, J. Surh, i J. D. McClements, „Effect of emulsifier type on droplet disruption in repeated Shirasu Porous Glass membrane homogenization”, *Langmuir*, 22 (10), s. 4526–4533, 2006, doi: 10.1021/la053410f.

AKTYWNOŚĆ NAUKOWA

Publikacje

1. Jacek Różański, Adrianna Kuczora, *Homogenizacja emulsji o/w podczas przepływu przez złożę mikrocząstek węgla krzemu*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna (2018), 4, s. 116 - 117
2. Jacek Różański, Sylwia Różańska, Piotr T. Mitkowski, Waldemar Szaferski, Patrycja Wagner, Agata Marecka-Migacz, Adrianna Kuczora, *Przepływ płynów jedno- i wielofazowych przez siatki i złoża cząstek kulistych*, Przemysł Chemiczny (2018), 97(12), s. 2040 - 2044
3. Jacek Różański, Sylwia Różańska, Piotr Tomasz Mitkowski, Waldemar Szaferski, Patrycja Wagner, Adrianna Frankiewicz, *Drag reduction in the flow of aqueous solutions of a mixture of cocamidopropyl betaine and cocamide DEA*, Energies (2021), 14(9), s. 2683
4. Adrianna Frankiewicz, Jacek Różański, *Effects of multiple passes through a dynamic membrane on the properties of w/o emulsions*, Chemical and Process Engineering (2022), 43(4), s. 449 - 459
5. Patrycja Wagner, Sylwia Różańska, Ewelina Warmbier, Adrianna Frankiewicz, Jacek Różański, *Rheological properties of sodium carboxymethylcellulose solutions in dihydroxy alcohol/water mixtures*, Materials (2023), 16(1), s. 418

Rozdziały

1. Adrianna Kuczora, Jacek Różański, *Homogenization of O/W emulsions using dynamic membranes*, w: Practical aspects of chemical engineering. Selected contributions from PAIC 2019 / red. Marek Ochowiak, Szymon Woźniowski, Piotr Tomasz Mitkowski, Michał Doligalski - Cham, Switzerland: Springer, 2020 - s. 199-208

Materiały konferencyjne

1. Adrianna Kuczora, Sebastian Frankiewicz, Marcin Stasiak, *Modelowanie objętości martwej w ziarnie katalitycznym*, Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej PTChem – materiały konferencyjne, Lublin 2016 - s. 28
2. Adrianna Kuczora, Jacek Różański, *Straty ciśnienia podczas przepływu roztworów mieszaniny kokamidopropylobetainy i kokamidu DEA przez trójkąt i uskok rurowy*

- w: Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej - recenzowane materiały konferencyjne: Politechnika Poznańska, 2017 - s. 82-84
3. Sebastian Frankiewicz, Adrianna Kuczora, Marcin Stasiak, *Nieliniowy proces wymiany ciepła – promieniowanie nagrzewanej powierzchni*, Studencka Konferencja Zastosowań Matematyki DWUMiAN książka abstraktów, Warszawa 2018 - s. 49
 4. Jacek Różański, Adrianna Kuczora, *Homogenizacja emulsji o/w podczas przepływu przez złożę mikrocząstek węgla krzemu*, XII Ogólnopolska Konferencja Przepływów Wielofazowych, Olsztyn 2018
 5. Adrianna Kuczora, Patrycja Wagner, Sylwia Różańska, Jacek Różański, *Właściwości reologiczne i stabilność sflokulowanych emulsji z dodatkiem NA-CMC i glikolu propylenowego* w: BioOrg 2019 - III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów 07.12.2019: materiały konferencyjne / red. Wojciech Smułek: Politechnika Poznańska. Wydział Technologii Chemicznej, 2019 - s. 496-498
 6. Adrianna Kuczora, Patrycja Wagner, Sylwia Różańska, Jacek Różański, *Właściwości reologiczne roztworów soli sodowej karboksymetylocelulozy z dodatkiem erytrytolu i ksylitolu - wpływ stopnia podstawienia polimeru* w: BioOrg 2019 - III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów 07.12.2019: materiały konferencyjne / red. Wojciech Smułek: Politechnika Poznańska. Wydział Technologii Chemicznej, 2019 - s. 419-421
 7. Patrycja Wagner, Adrianna Kuczora, Sylwia Różańska, Jacek Różański, *Właściwości reologiczne roztworów soli sodowej karboksymetylocelulozy z dodatkiem erytrytolu i ksylitolu - wpływ masy cząsteczkowej polimeru* w: BioOrg 2019 - III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów 07.12.2019: materiały konferencyjne / red. Wojciech Smułek: Politechnika Poznańska. Wydział Technologii Chemicznej, 2019 - s. 489-491
 8. Sebastian Frankiewicz, Szymon Woziwodzki, Adrianna Kuczora, *Zastosowanie analizy obrazu do określenia stopnia zatrzymania gazu w mieszalniku* w: BioOrg 2019 - III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów 07.12.2019: materiały konferencyjne / red. Wojciech Smułek: Politechnika Poznańska. Wydział Technologii Chemicznej, 2019 - s. 319-320
 9. Adrianna Kuczora, Jacek Różański, Sebastian Frankiewicz, *Homogenizacja emulsji o/w przy użyciu membran dynamicznych* w: Drugie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC 2019: recenzowane materiały konferencyjne: Zaniemyśl,

- 16-17 września 2019 - Poznań, Polska: Politechnika Poznańska. Wydział Technologii Chemicznej, 2019 - s. 75-76
10. Patrycja Wagner, Sylwia Róžańska, Jacek Róžański, Adrianna Kuczora, Michał Wagner, *Reometr wzdlużny KZW-1 – metoda pomiarowa, parametry techniczne i zastosowanie*, II Polski Dzień Materii Miękkiej i Mikroreologii – Materiały konferencyjne, Łódź 2019 – s. 14
11. Adrianna Frankiewicz, Jacek Róžański, Patrycja Wagner, Sylwia Róžańska, *Stabilność sflokulowanych emulsji z dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy i polioli* w: Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Biopolimery – źródło nowych materiałów”. Abstrakty / red. Kamila Talarek, Izabela Mołdoch - Lublin, Polska: Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju TYGIEL, 2020 - s. 47-48
12. Patrycja Wagner, Sylwia Róžańska, Adrianna Frankiewicz, Jacek Róžański, *Właściwości reologiczne roztworów soli sodowej karboksymetylocelulozy w mieszaninie butano-1,3-diol/woda* w: Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Biopolimery – źródło nowych materiałów”. Abstrakty / red. Kamila Talarek, Izabela Mołdoch - Lublin, Polska: Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju TYGIEL, 2020 - s. 51-52
13. Sylwia Róžańska, Patrycja Wagner, Adrianna Frankiewicz, *Wpływ dodatków do żywności na właściwości reologiczne produktów mlecznych*, w: Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Biopolimery – źródło nowych materiałów”. Abstrakty / red. Kamila Talarek, Izabela Mołdoch - Lublin, Polska: Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju TYGIEL, 2020 - s. 53-54
14. Patrycja Wagner, Adrianna Frankiewicz, Sylwia Róžańska, Jacek Róžański, *Właściwości reologiczne roztworów Na-CMC w mieszaninach EtOH/woda i IPA/woda* w: VI Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików: streszczenia / red. Zofia Lenzion-Bieluń, Dariusz Moszyński - Szczecin, Polska: Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, 2021 - s. 81-82
15. Adrianna Frankiewicz, Jacek Róžański, *Wpływ kilkukrotnego przetłaczania przez membranę dynamiczną na właściwości emulsji w/o*, w: Trzecie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC-2022: recenzowana monografia konferencyjna, Zaniemyśl, 7-8 czerwca 2022: Politechnika Poznańska. Wydział Technologii Chemicznej, 2022 - s. 87-92
16. Adrianna Frankiewicz, David Smrčka, Daniel Pěček, Sylwia Róžańska, Sebastian Frankiewicz, Jacek Róžański, *Application of a powder rheometer in a pharmaceutical*

pre-formulation w: 4th School on Biopharmaceutical Evaluation of Dosage Forms and Drug Delivery: 7th-8th September 2022 in Prague, s. 59-60

17. Adrianna Frankiewicz, Jacek Róžański, *Wytwarzanie emulsji w/o przy użyciu szklanych i polipropylenowych membran dynamicznych* w: Zjazd Zimowy Sekcji Młodych Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2021: książka abstraktów / red. Daria Jaworska, Tomasz Swebocki - Poznań, Polska: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, 2022 - s. 84
18. Adrianna Frankiewicz, David Smrčka, Daniel Pěček, Sylwia Róžańska, Sebastian Frankiewicz, Jacek Róžański, *Właściwości reologiczne granulatów o wysokiej zawartości substancji aktywnej farmaceutycznie* w: BioOrg 2022 - IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów: materiały konferencyjne - Poznań, Polska: Politechnika Poznańska. Wydział Technologii Chemicznej, 2022 - s. 431-434

Komunikaty na konferencjach

1. Patrycja Wagner, Sylwia Róžańska, Jacek Róžański, Adrianna Kuczora, Michał Wagner, *Reometr wzdlużny KZW-1 – metoda pomiarowa, parametry techniczne i zastosowanie*, II Polski Dzień Materii Miękkiej i Mikroreologii Łódź 2019
2. Adrianna Frankiewicz, Jacek Róžański, Patrycja Wagner, Sylwia Róžańska, *Stabilność sflokulowanych emulsji z dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy i polioli*, Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Biopolimery – źródło nowych materiałów” 2020
3. Patrycja Wagner, Sylwia Róžańska, Adrianna Frankiewicz, Jacek Róžański, *Właściwości reologiczne roztworów soli sodowej karboksymetylocelulozy w mieszaninie butano-1,3-diol/woda*, Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Biopolimery – źródło nowych materiałów” 2020
4. Sylwia Róžańska, Patrycja Wagner, Adrianna Frankiewicz, *Wpływ dodatków do żywności na właściwości reologiczne produktów mlecznych*, Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Biopolimery – źródło nowych materiałów” 2020
5. Patrycja Wagner, Adrianna Frankiewicz, Sylwia Róžańska, Jacek Róžański, *Właściwości reologiczne roztworów Na-CMC w mieszaninach EtOH/woda i IPA/woda*, VI Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Szczecin 2021

Postery na konferencjach

1. Adrianna Kuczora, Sebastian Frankiewicz, Marcin Stasiak, *Modelowanie objętości martwej w ziarnie katalitycznym*, Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej PTChem Lublin 2016
2. Adrianna Kuczora, Jacek Różański, *Straty ciśnienia podczas przepływu roztworów mieszaniny kokamidopropylobetainy i kokamidu DEA przez trójnik i uskok rurowy*, I Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej Poznań 2017
3. Sebastian Frankiewicz, Adrianna Kuczora, Marcin Stasiak, *Nieliniowy proces wymiany ciepła – promieniowanie nagrzewanej powierzchni*, Studencka Konferencja Zastosowań Matematyki DWUMiAN Warszawa 2018
4. Jacek Różański, Adrianna Kuczora, *Homogenizacja emulsji o/w podczas przepływu przez złożę mikrocząstek węgla krzemu*, XII Ogólnopolska Konferencja Przepływów Wielofazowych Olsztyn 2018
5. Sebastian Frankiewicz, Szymon Woziwodzki, Adrianna Kuczora, *Zastosowanie analizy obrazu do określania stopnia zatrzymania gazu w mieszalniku*, III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów Poznań 2019
6. Adrianna Kuczora, Patrycja Wagner, Sylwia Różańska, Jacek Różański, *Właściwości reologiczne roztworów soli sodowej karboksymetylocelulozy z dodatkiem erytrytolu i ksylitolu – wpływ stopnia podstawienia polimeru*, III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów Poznań 2019
7. Patrycja Wagner, Adrianna Kuczora, Sylwia Różańska, Jacek Różański, *Właściwości reologiczne roztworów soli sodowej karboksymetylocelulozy z dodatkiem erytrytolu i ksylitolu – wpływ masy cząsteczkowej polimeru*, III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów Poznań 2019
8. Adrianna Kuczora, Patrycja Wagner, Sylwia Różańska, Jacek Różański, *Właściwości reologiczne i stabilność sflokulowanych emulsji z dodatkiem Na-CMC i glikolu propylenowego*, III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów Poznań 2019
9. Adrianna Kuczora, Jacek Różański, Sebastian Frankiewicz, *Homogenizacja emulsji o/w przy użyciu membran dynamicznych*, II Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC Zaniemyśl 2019

10. Adrianna Frankiewicz, Jacek Róžański, *Wytwarzanie emulsji w/o przy użyciu szklanych i polipropylenowych membran dynamicznych*, Zjazd zimowy Sekcji Młodych Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2021, Poznań 2022
11. Adrianna Frankiewicz, Jacek Róžański, *Wpływ kilkukrotnego przetłaczania przez membranę dynamiczną na właściwości emulsji W/O*, III Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC Zaniemyśl 2022
12. Adrianna Frankiewicz, David Smrčka, Daniel Pěček, Sylwia Róžańska, Sebastian Frankiewicz, Jacek Róžański, *Application of a powder rheometer in a pharmaceutical pre-formulation*, 4th School on Biopharmaceutical Evaluation of Dosage Forms and Drug Delivery Paraga 2022
13. Adrianna Frankiewicz, David Smrčka, Daniel Pěček, Sylwia Róžańska, Sebastian Frankiewicz, Jacek Róžański, *Właściwości reologiczne granulatów o wysokiej zawartości substancji aktywnej farmaceutycznie*, BioOrg 2022 - IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań 2022
14. Adrianna Frankiewicz, Jacek Róžański, *Wpływ zwilżalności powierzchni membrany dynamicznej na właściwości emulsji typu woda w oleju*, Ogólnopolska Konferencja Naukowa PUTChemikon, Poznań 2023

Staże naukowe

14.10.2019 – 12.12.2019 - ORBIS Open Research Biopharmaceutical Internships Support (Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie, agreement No 778051) – oddelegowanie do firmy Zentiva k.s. Praga (dział Preformulacji i Biofarmacji) w celu prowadzenia badań naukowych dotyczących optymalizacji procesu tabletkowania leku poprzez zastosowanie reometru proszkowego do oceny wpływu warunków prowadzenia operacji suchej granulacji formułacji o wysokiej zawartości substancji aktywnej farmaceutycznie na jej parametry reologiczne